

Charakterisierung oxidischer Funktionsoberflächen mit Methoden der Oberflächenphysik

Habilitationsschrift

vorgelegt an der
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen
der Technischen Universität Clausthal

von

Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs
Institut für Physik und Physikalische Technologien
der Technischen Universität Clausthal

25. Mai 2004

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen	V
Verzeichnis der verwendeten Akronyme und Abkürzungen	IX
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Grundlagen	5
2.1 Wechselwirkung metastabiler Edelgastome mit Oberflächen	6
2.2 Spektroskopische Methoden	13
2.3 Mikroskopische Methoden	18
3. Wechselwirkung reaktiver Gase mit Mg, Sr und SrO	23
3.1 Motivation und Grundlagen	23
3.2 Wechselwirkung von Mg mit O ₂	24
3.3 Wechselwirkung von Sr mit CO ₂	34
3.4 Wechselwirkung von Sr mit H ₂ O	38
3.5 Wechselwirkung von reaktiven Gasen mit SrO	42
3.6 Zusammenfassung	45
4. MgO-Schutzschichten auf Magnesium-Silizid-Oberflächen	47
4.1 Motivation und Grundlagen	47
4.2 Reine Mg ₂ Si-Schichten auf Si(111)	49
4.3 Erzeugung von MgO-Schutzschichten auf Mg ₂ Si	54
4.4 Limitierung der Oxidfilm-Dicke	61
4.5 Zusammenfassung	62
5. Herstellung und Analyse von TiO(100)-Oberflächen	65
5.1 Motivation und Grundlagen	65
5.2 Erzeugung von TiO(100) auf MgO(100)	66
5.3 Zusammenfassung	70
6. Zweitphasen auf SrTiO ₃ -Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren	71
6.1 Motivation und Grundlagen	71
6.2 Reine SrTiO ₃ (100)-Oberflächen	74
6.3 Oxidierende Bedingungen	78
6.3.1 5 at.-% La-dotiertes SrTiO ₃ (100)	78
6.3.2 0,1 at.-% La-dotiertes SrTiO ₃ (100)	90

6.4	Reduzierende Bedingungen	97
6.4.1	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$	98
6.4.2	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$	106
6.5	Modelle zur Zweitphasenbildung auf donatordotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$	111
7.	Zusammenfassung und Ausblick	121
8.	Literaturverzeichnis	123
9.	Anhang	133
9.1	Defekte und Sensorik in SrTiO_3 -Kristallen	133
9.1.1	Defekte in SrTiO_3 -Kristallen	133
9.1.2	Gleichgewichte in SrTiO_3 -Kristallen	135
9.2	Oxidation von Metallen nach Cabrera und Mott	141
9.3	Publikationen im Rahmen dieser Arbeit	147
9.4	Vorträge und Konferenzbeiträge im Rahmen dieser Arbeit	149
9.5	Geförderte Forschungsprojekte im Rahmen dieser Arbeit	153

Danksagung

Verzeichnis der Abbildungen

Abb.	Beschreibung	Seite
2.1	Schematische Darstellung von RT am Beispiel einer TiO ₂ -Oberfläche	8
2.2	Schematische Darstellung von AN am Beispiel einer TiO ₂ -Oberfläche	8
2.3	Schematische Darstellung von AD am Beispiel einer TiO ₂ -Oberfläche	10
2.4	Schematische Darstellung von AU am Beispiel einer Alkali-Oberfläche	11
2.5	Auftreten der verschiedenen Prozesse als Funktion der Austrittsarbeit und der elektrischen Kondition der Oberfläche	12
2.6	MIES-Spektrum einer teilweise mit Sr bedeckten SrTiO ₃ (100)-Oberfläche	16
2.7	Schematischer Aufbau des Clausthaler MIEEM/PEEM	19
3.1	Wechselwirkung von O ₂ mit Mg-Filmen: (a) MIES-Spektren	25
3.1	Wechselwirkung von O ₂ mit Mg-Filmen: (b) UPS-Spektren	26
3.2	XPS-Spektren der Wechselwirkung von O ₂ mit Mg-Filmen; (a) O(1s)	27
3.2	XPS-Spektren der Wechselwirkung von O ₂ mit Mg-Filmen; (b) Mg(KLL)	28
3.3	O(1s)- Mg ⁰ - und Mg ²⁺ -Intensität als Funktion des Sauerstoffangebots (aus Abb. 3.2)	29
3.4	Vergleich von MgO(100)-Einkristall, oxidiertem polykristallinen Mg-Einkristall, oxidiertem Mg-Film (aus Abb. 3.1) und bei 800 K geheiztem oxidiertem Mg-Film: (a) MIES-Spektren	30
3.4	Vergleich von MgO(100)-Einkristall, oxidiertem polykristallinen Mg-Einkristall, oxidiertem Mg-Film (aus Abb. 3.1) und bei 800 K geheiztem oxidiertem Mg-Film: (b) UPS-Spektren	31
3.5	Wechselwirkung von CO ₂ mit Sr-Filmen: (a) MIES-Spektren	33
3.5	Wechselwirkung von CO ₂ mit Sr-Filmen: (b) UPS-Spektren	34

3.6	Sr(5s)-Emission (bei $E_B=1,4$ eV), O_a -Intensität, Austrittsarbeit und CO_2 -Intensität	35
3.7	Wechselwirkung von H_2O mit Sr-Filmen: (a) MIES-Spektren	38
3.7	Wechselwirkung von H_2O mit Sr-Filmen: (b) UPS-Spektren	39
3.8	Sr(5s)-Emission (bei $E_B=1,4$ eV), O_a -Intensität, Austrittsarbeit und H_2O -Intensität	40
3.9	MIES- und UPS-Spektrum eines stöchiometrischen SrO-Films auf Si(100)	43
3.10	MIES- und UPS-Spektrum des SrO-Films nach einem Angebot von 130 L H_2O	44
4.1	Kristallstruktur von Mg_2Si	48
4.2	XPS-Spektren von reinem Si(111) und einer 100 Å Mg_2Si -Schicht: (a) Si(2p)	50
4.2	XPS-Spektren von reinem Si(111) und einer 100 Å Mg_2Si -Schicht: (b) Mg(2p)	51
4.3	MIES-Spektrum eines Mg_2Si -Films verglichen mit einer berechneten DOS, einem XPS-Valenzbandspektrum und UPS-Daten	52
4.4	(a) UPS-Spektrum eines Mg_2Si -Films (100 Å) während der Oxidation	55
4.4	(b) MIES-Spektrum eines Mg_2Si -Films (100 Å) während der Oxidation	56
4.5	MIES- (a) und UPS-Spektren (b) von oxidiertem Mg_2Si , MgO und SiO_2 im Vergleich	57
4.6	XPS-Spektren der Mg_2Si -Schicht vor und nach der Oxidation mit 15 L O_2 : (a) Mg(KLL), (b) Si(2p) und (c) O(1s)	60
5.1	MIES- und UPS-Spektrum einer frisch gespaltenen MgO(100)-Oberfläche	66
5.2	MIES-Spektrum aufgezeichnet während des Ti-Angebots auf die MgO(100)-Oberfläche	67
5.3	MIES-Spektrum aufgezeichnet während des Ti-Angebots auf die MgO(100)-Oberfläche	69
6.1	Schematische Darstellung der $SrTiO_3$ -Einheitszelle sowie der SrO- und der TiO_2 -terminierten (100)-Oberfläche	71
6.2	Leitfähigkeit einer undotierten $SrTiO_3$ -Probe als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks	72

6.3	5 at.-% Nb-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ für 120 h unter Atmosphärenbedingungen geheizt	73
6.4	MIES- und UPS-Spektrum von 0,03 at.-% Fe-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$	74
6.5	XPS-Spektrum von 0,03 at.-% Fe-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$	76
6.6	MIEEM- und PEEM-Bild einer 5 at.-% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach 120 h Heizen bei 1570 K in Umgebungsatmosphäre	79
6.7	specMIEEM-Bilder einer 5 at.-% La-dotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach 120 h Heizen bei 1570 K in Umgebungsatmosphäre: (a) $13,8 \text{ eV} \leq E_B \leq 8,8 \text{ eV}$	80
6.7	specMIEEM-Bilder einer 5 at.-% La-dotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach 120 h Heizen bei 1570 K in Umgebungsatmosphäre: (b) $7,8 \text{ eV} \leq E_B \leq 3,3 \text{ eV}$	81
6.8	Integrierte specMIEEM-Flächen der Bereiche (a), (b) und (c) im ersten Bild aus Abb. 6.8 im Vergleich mit den MIES-Spektren von reinem 5 at.-% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ und stöchiometrischem polykristallinem SrO (vgl. Kap. 3)	82
6.9	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K in Umgebungsatmosphäre für 2 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild	84
6.10	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K in Umgebungsatmosphäre für 25 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild	85
6.11	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K in Umgebungsatmosphäre für 25 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild	89
6.12	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 2 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild	91
6.13	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 2 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild	92
6.14	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 5 h	93
6.15	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 42,5 d; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild	94
6.16	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 2 h; AES-Tiefenprofilanalyse	95

6.17	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für 5 h: STM-Bild ($500 \times 500 \text{ nm}^2$)	97
6.18	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K unter reduzierenden Bedingungen für 20 h; oben: STM-Bild ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$), unten: Höhenprofil der Linie	98
6.19	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K unter reduzierenden Bedingungen für 40 h; SEM-Bild ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) (a), AES-Tiefenprofilanalyse zwischen den Inseln (b) und AES-Analyse auf der Insel (c)	100
6.20	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ während des Heizens auf 1270 K im Vakuum für verschiedene Zeiten: (a) MIES-Messungen	101
6.20	0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ während des Heizens auf 1270 K im Vakuum für verschiedene Zeiträume: (b) UPS-Messungen	102
6.21	STS-Spektren von geheiztem 0,1 at.-% La-dotiertem und sauberem $\text{SrTiO}_3(100)$: (a) $I(V)$ -Spektren	103
6.21	STS-Spektren von geheiztem 0,1 at.-% La-dotiertem und sauberem $\text{SrTiO}_3(100)$: (b) $dI/dV(V)$ -Spektren	104
6.22	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für 150 h; oben: STM-Bild ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$), unten: Höhenprofil der Linie	105
6.23	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für 150 h: AES-Tiefenprofilanalyse	106
6.24	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für verschiedene Zeiträume: (a) MIES-Spektren	107
6.24	5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für verschiedene Zeiträume: (b) UPS-Spektren	108
6.25	STS-Spektren von geheiztem 5 at.-% La-dotiertem und sauberem $\text{SrTiO}_3(100)$: (a) $I(V)$ -Spektren, (b) $dI/dV(V)$ -Spektren	109
9.1	Defektnotation nach Kröger & Vink	133
9.2	Schematische Darstellung des Mechanismus der Metall-diffusion durch eine Oxidschicht (aus [Cabr 49])	142
9.3	Energie-Niveaus in Metallen mit Oxidfilmen (aus [Cabr 49])	142

Verzeichnis der verwendeten Akronyme und Abkürzungen

AC	–	A uger C apture
AD	–	A uger D eexcitation
AES	–	A uger E lectron S pectroscopy
AFM	–	A tomic F orce M icroscopy
AN	–	A uger N eutralization
AU	–	A utodetachment
BDOS	–	B ulk D ensity O f S tates
CMA	–	C ylindrical M irror A nalyzer
DOS	–	D ensity O f S tates
ESCA	–	E lectron S pectroscopy for C hemical A nalysis
FHWM	–	F ull H alf W idth M aximum
ICISS	–	I mpact C ollision I on S cattering S pectroscopy
MIES	–	M etastable I mpact (oder I nduced) E lectron S pectroscopy
MIEEM	–	M etastable I mpact (oder I nduced) E lectron E mission M icroscopy
LEED	–	L ow E nergy E lectron D iffraction
LEEM	–	L ow E nergy E lectron M icroscopy
LUMO	–	L owest U noccupied M olecular O rbital
PDOS	–	P rojected D ensity O f S tates
PEEM	–	P hoto E lectron E mission M icroscopy
RI	–	R esonance I onization
RP-Phasen	–	R uddlesden- P opper-Phasen
RT	–	R esonance T ransfer
SDOS	–	S urface D ensity O f S tates
SEM	–	S econdary E lectron M icroscopy
specMIEEM	–	s pectroscopic MIEEM
STM	–	S canning T unneling M icroscopy
STS	–	S canning T unneling S pectroscopy
UHV	–	U ltra H igh V acuum
UPS	–	U ltraviolet P hotoelectron S pectroscopy
XPS	–	X -Ray P hotoelectron S pectroscopy

1. Einleitung

Die Entwicklung des Forschungszweiges der Oberflächenphysik von einem Teilgebiet der Festkörperphysik zu einem dynamischen und eigenständigen Arbeitsgebiet in den letzten 30 Jahren wurde erst möglich durch die rasante Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnologie und der darauf basierenden Analytik. Motiviert wurden diese Fortschritte einerseits durch den zunehmenden Einfluss der Oberflächen auf Funktion und Beständigkeit von funktionalen Festkörpern, die zumeist eine Folge der Miniaturisierung sind. Beispiele für solche Festkörper sind Sensoren oder Halbleiterbauelemente. Andererseits werden zunehmend dünnere Funktionsschichten auf neutralen Trägersubstraten bedeutender, wie beispielsweise magnetische Schichten auf Festplatten, Korrosionsschutzschichten oder Dünnschicht-Solarzellen. Darüber hinaus gewinnen Vorgänge an Oberflächen, die die Eigenschaften des funktionalen Festkörpern beeinflussen, mit abnehmenden Bauteilgrößen immer mehr an Bedeutung.

Der Einsatz von metastabilen Edelgasatomen zur Analyse von Festkörperoberflächen wurde vor rund 20 Jahren eingeführt; ein Überblick findet sich in [Ertl 85a]. Die Edelgasatome treffen auf die zu untersuchenden Oberflächen mit thermischer Energie. Es findet deshalb in der Regel keine Zerstörung der Oberfläche statt und die Wechselwirkung, die zur Emission von Elektronen führt, findet bereits rund 0.3 nm vor der Oberfläche statt. Die Verwendung solcher Sondenatome erlaubt deshalb extrem oberflächenempfindliche Analysen. Darüber hinaus wechselwirken die metastabilen Edelgasatome mit der Oberfläche ähnlich, wie es auftreffende Moleküle oder Atome der umgebenden Atmosphäre tun, weil ihre Geschwindigkeit und ihre Geschwindigkeitsverteilung vergleichbar sind. Deshalb sind analytische Methoden, die metastabile Edelgasatome zur Anregung verwenden, optimal zur Untersuchung von Phänomenen und Vorgängen geeignet, bei denen die Wechselwirkung von Gasen mit Oberflächen wichtig ist, wie z.B. im Bereich der heterogenen Katalyse, der Sensorik oder bei Alterungsprozessen, die von Oberflächenreaktionen ausgelöst werden.

Ein wichtiger Teil der Entwicklung der Methode MIES (Metastable Impact Electron Spectroscopy oder Metastable Induced Electron Spectroscopy) und ihrer Anwendungen hat in den letzten 14 Jahren in Clausthal stattgefunden. Insgesamt wird diese Methode heutzutage in rund 20 Arbeitsgruppen weltweit eingesetzt. Stand früher das Verständnis der Wechselwirkungs-Mechanismen zwischen Edelgasatom und Oberfläche im Vordergrund, so ist heute der Einsatz von MIES auf anwendungsnahe und anwendungsrelevante Systeme von besonderem Interesse und von großer Aktualität. Die Wechselwirkung der metastabilen Edelgasatome mit leitenden, halbleitenden und isolierenden Substraten ist heute im Wesentlichen verstanden und für viele Bereiche existiert eine Vielzahl von Untersuchungen, die vor allem im Bereich der Grundlagenforschung anzusiedeln sind.

Als konsequente Weiterentwicklung des methodischen Ansatzes wurde in der jüngsten Zeit die Mikroskopie mit metastabilen Edelgasatomen MIEEM (Metastable Impact Electron Emission Microscopy) eingeführt. Das erste derartige Mikroskop wurde in Japan in der Arbeitsgruppe Harada 1994 in Betrieb genommen und lieferte 1997 die ersten befriedigenden Resultate [Hara 94a,Yama 97a]. Das zweite weltweit verfügbare Mikroskop dieser Art wurde in Clausthal aufgebaut und liefert derzeit die höchste Auflösung bei akzeptabler Integrationszeit [Han 01,Lili 02]. Basierend auf diesen Erfahrungen wurde im Jahr 2000 in Clausthal eine spektroskopische Variante des MIEEM in Betrieb genommen. Dabei können Bilder energieselektiv, das heißt bei verschiedenen kinetischen Energien, aufgenommen werden. Auf diese Weise erhält man bei Aufnahme einer energieabhängigen Bilderserie gleichzeitig spektroskopische und mikroskopische Informationen [Han 01a].

Die Anwendung dieser Methoden auf konkret anwendungsbezogene und anwendungsnahe Fragestellungen, die nur in Kombination mit verschiedenen weiteren Standardmethoden der Oberflächenanalytik sinnvoll ist, ist in den letzten Jahren in Clausthal sehr intensiviert worden. Dabei stehen insbesondere materialwissenschaftliche Fragestellungen im Vordergrund, bei denen Reaktionen an Oberflächen die Einsatzfähigkeit des Festkörpers wesentlich beeinflussen. Dies wurde vor allem erreicht durch intensive,

fachgebietsübergreifende Kooperationen mit Wissenschaftlern aus den ingenieurwissenschaftlichen Bereichen. Es ist in vielen Fällen gelungen, Fragestellungen aus diesen anwendungsnahen Arbeitsgebieten mit oberflächenphysikalischen Methoden zu untersuchen und neue Antworten und Anregungen zu liefern. Dabei spielt der Einsatz metastabiler Edelgasatome in Spektroskopie (MIES) und Mikroskopie (MIEEM) eine wesentliche Rolle.

Den Schwerpunkt der hier dargestellten Untersuchungen bilden Hochtemperatur-Sauerstoff-Sensoren auf der Basis von SrTiO_3 . Diese Sensoren werden in Zukunft z.B. im Fahrzeugbereich Einsatz finden, wenn die derzeit vorhandenen Probleme mit der Bildung von isolierenden Zweitphasen auf ihren Oberflächen gelöst sind. Dazu sollen die hier dargestellten Untersuchungen beitragen, die in Kap. 6 dargestellt werden.

Die darüber hinaus dargestellten Untersuchungen sind für das Verständnis der Reaktionen an diesen SrTiO_3 -Oberflächen von grundlegender Bedeutung. Die Wechselwirkungen von Erdalkaliatomen und -oxiden mit reaktiven Gasen, die in Kap. 3 dargestellt sind, sind wichtig für das Verständnis der Bildung der sauerstoffhaltigen isolierenden Phasen auf SrTiO_3 . Die Frage der Oxidation und der zugrunde liegenden Prozesse wird am Beispiel der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Magnesium-Silizid-Filmen in Kap. 4 diskutiert. Ebenfalls elementar für die Interpretation der Ergebnisse sind die Untersuchungen an epitaktischen $\text{TiO}(100)$ -Filmen, die auf $\text{MgO}(100)$ hergestellt wurden, sie werden in Kap. 5 vorgestellt.

Die vorhandenen Modelle zur Bildung von Zweitphasen auf SrTiO_3 unter oxidierenden Bedingungen sollen im Rahmen dieser Arbeit um die Betrachtung unter Vakuumbedingungen ergänzt werden, weil dort zum Teil völlig andere Phänomene auftreten. Darüber hinaus müssen die bekannten Modelle nach Cabrera & Mott zur Bildung von Oxidfilmen auf Metallen neu betrachtet werden, weil diese Modelle die Bildung sehr dünner Oxidfilme bei Raumtemperatur nicht erklären können. Die dabei zugrunde liegenden Prozesse werden im Hinblick auf diese Modelle diskutiert.

Im Bereich der Oberflächenphysik sind englischsprachige Begriffe üblich, insbesondere für die Bezeichnung der verwendeten Techniken. Das ist zumeist auch unumgänglich, weil entsprechende deutschsprachige Begriffe nicht existieren. Deshalb kann auf ihre Verwendung nicht verzichtet werden. Darüber hinaus erleichtert die Verwendung der aus dem Englischen stammenden Fachbegriffe den Vergleich mit der vollständig englischsprachigen Literatur.

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen zweier Projekte bearbeitet, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter den Förderkennzeichen Li 813/1 und Ma 1893/2 gefördert werden.

2. Experimentelle Grundlagen

Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten experimentellen Methoden sollen in diesem Kapitel dargestellt werden. Dabei wird im Wesentlichen auf die Schilderung von experimentellen Details verzichtet, sondern stattdessen auf die entsprechenden relevanten Publikationen verwiesen. Insbesondere wird die Aussagefähigkeit dieser Methoden zur Analyse anwendungsnaher Materialien und Oberflächenreaktionen, die auf solchen Materialien ablaufen, bewertet. Für alle verwendeten Methoden sind englische Fachbegriffe und die entsprechenden Akronyme eingeführt, während entsprechende Übersetzungen nicht bekannt oder nicht geläufig sind. Deshalb werden im

Übersicht Analytische Techniken				
Akron.	Voller Name	EIN	AUS	Information
AES	Auger Electron Spectroscopy	e^-	e^-	Chemische Zusammensetzung der obersten Lagen
AFM	Atomic Force Microscopy	-	-	Morphologie im Bereich (1-5) nm bis 4 μm
MIEEM	Metastable Impact Electron Emission Microscopy	He^+	e^-	Morphologie im Bereich 200 nm bis 200 μm
MIES	Metastable Impact Electron Spectroscopy	He^+	e^-	SDOS
PEEM	Photoelectron Emission Microscopy	$h\nu$ ($\approx 5,3$ eV)	e^-	Morphologie im Bereich 100 nm bis 200 μm
SEM	Secondary Electron Microscopy	e^-	e^-	Morphologie im Bereich 1 μm bis 500 μm ; bei Verwendung von Auger-Elektronen elementspezifisch
specMIEEM	Spectroscopic MIEEM	He^+	e^-	Morphologie im Bereich 200 nm bis 200 μm , Energieauflösung 1 eV
STM	Scanning Tunneling Microscopy	-	-	Morphologie im Bereich 0,05 nm bis 4 μm (nur bei Leitern)
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy	-	-	SDOS mit lateraler Auflösung bis 0,05 nm
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	$h\nu$ (21,2 eV)	e^-	BDOS, Chemische Bindung
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	$h\nu$ (~ 1500 eV)	e^-	Chemische Zusammensetzung, Oxidationsstufen

Tab. 2-1: Zusammenfassende Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Techniken der Oberflächenanalytik in alphabetischer Reihenfolge

Rahmen dieser Arbeit die aus der englischen Literatur stammenden Namen und Akronyme verwendet, um den Vergleich mit der Literatur nicht zu erschweren. In der oben dargestellten Tabelle 2-1 sind zusammenfassend die spektroskopischen und mikroskopischen Techniken dargestellt. Alle diesen Techniken erfordern Ultrahochvakuumbedingungen (UHV), d.h. Drücke unterhalb von 10^{-9} mbar, weil die Oberflächen über den Zeitraum der Untersuchung hinweg von Restgasverschmutzungen frei bleiben müssen. Typische apparative Aufbauten von Ultrahochvakuumanlagen werden beispielsweise in [Ertl 85, Frer 02] beschrieben.

2.1 Wechselwirkung metastabiler Edelgasatome mit Oberflächen

Der Einsatz von metastabilen Edelgasatomen bei der Analyse von Oberflächen hat in den letzten 20 Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die extreme Oberflächensensitivität der damit verbundenen analytischen Methoden ist insbesondere in den Bereichen der heterogenen Katalyse und der Oberflächenreaktionen von großer Bedeutung. Trotzdem ist die Verbreitung dieser Methoden, wahrscheinlich wegen der in einigen Fällen schwierigen Interpretation der Spektren, nicht so groß wie es erwartet werden könnte [Morg 00]. Derzeit wird die Elektronenspektroskopie ausgelöst durch das Auftreffen von metastabilen Edelgasatomen (Metastable Impact (oder Induced) Electron Spectroscopy (MIES)) von rund 20 Arbeitsgruppen weltweit eingesetzt. Die Elektronenmikroskopie ausgelöst durch metastabile Edelgasatome (Metastable Impact (oder Induced) Electron Emission Microscopy (MIEEM)) ist eine neue Entwicklung der letzten Jahre. Lediglich zwei Arbeitsgruppen weltweit setzen diese Form der Mikroskopie zur Zeit ein. Das in Clausthal in den letzten drei Jahren entwickelte MIEEM ist inzwischen zum weltweit ersten spektroskopischen MIEEM (specMIEEM) ausgebaut worden. Spektroskopie und Mikroskopie unter Einsatz metastabiler Edelgasatome werden in den folgenden Kapiteln 2.2 und 2.3 beschrieben. Basis für das Verständnis der spektroskopischen und mikroskopischen Methoden und der beim Experiment gewonnenen Ergebnisse ist die grundlegende Kenntnis der verschiedenen Wechsel-

wirkungsprozesse zwischen metastabilen Edelgasatomen und den untersuchten Oberflächen. Diese werden im Folgenden dargestellt.

Die Wechselwirkung metastabiler Edelgasatome findet unterhalb von 1 nm vor der Oberfläche statt. Deshalb können die darauf basierenden Methoden MIES und MIEEM keine Informationen über Zustände des Materials liefern, die für den Festkörper charakteristisch sind. Ebenso fehlen Informationen über die chemischen Zusammensetzungen. Daher müssen solche Methoden immer von weiteren Methoden der Oberflächenanalytik begleitet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten spektroskopischen und mikroskopischen Methoden werden jeweils gemeinsam in den Kapiteln 2.2 und 2.3 in dem Umfang beschrieben, der für das Verständnis der dargestellten Untersuchungen erforderlich ist. Darüber hinausgehend wird jeweils auf relevante Übersichts-Artikel verwiesen werden.

Die Wechselwirkung metastabiler Edelgasatome basiert nach dem bisherigen Kenntnisstand auf drei möglichen Prozessen, die je nach der Austrittsarbeit der Oberfläche, nach der elektronischen Zustandsdichte der Oberfläche (Surface Density of States (SDOS)) und in Abhängigkeit der Größe einer möglichen Bandlücke, die Halbleiter und Isolatoren aufweisen, jeweils mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten auftreten. Das genaue Verständnis dieser Prozesse ist grundlegend für die zuverlässige Interpretation der spektroskopischen und mikroskopischen Resultate. Diese Prozesse werden im Folgenden dargestellt. Wegen der lediglich thermischen Energie, die deutlich unter 100 meV beträgt, wechselwirken die metastabilen Edelgasatome bereits auf der einlaufenden Trajektorie zu fast 100% mit der Oberfläche in einem Abstand, der je nach Prozess und Austrittsarbeit zwischen typisch 0,03 nm und 0,1 nm beträgt [Bori 93]. Details zu den möglichen Prozessen und zu Anwendungen von MIES auf die verschiedensten Materialien können in den aktuellen Übersichts-Artikeln gefunden werden [Hara 97, Kemp 97, Kemp 98, Morg 00].

Auger Neutralization (AN)

Sofern energetisch möglich, ist der dominierende Prozess bei der Wechselwirkung zwischen He^+ und Festkörperoberflächen der resonante Transfer des 2s-Elektrons im He^+ in ein unbesetztes Niveau der Oberfläche. Dieser Tunnelprozess wird möglich, wenn unbesetzte Orbitale der Oberfläche mit denen des $\text{He}(2s)$ -Niveaus resonant überlappen; die Übergangsrate liegt bei $1 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ [Doyen 82]. Abb. 2.1 zeigt die schematische Darstellung dieses Prozesses am Beispiel einer TiO_2 -Oberfläche. Diese sogenannte Resonance

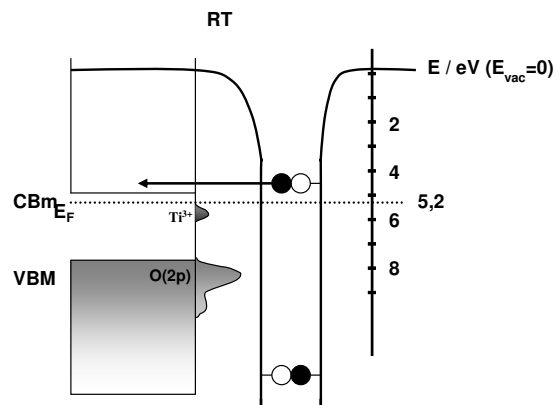


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von RT am Beispiel einer TiO_2 -Oberfläche [aus Höfft 02]

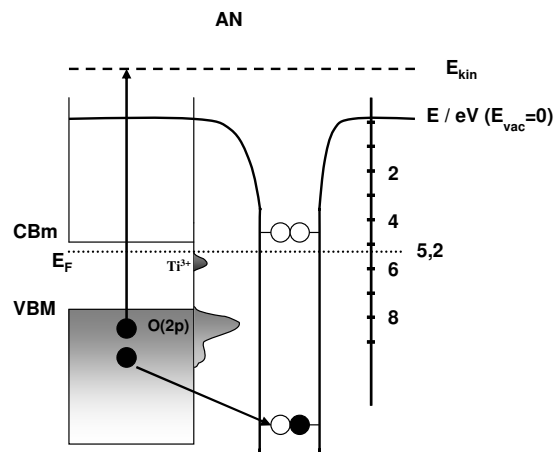


Abb. 2.2: Schematische Darstellung von AN am Beispiel einer TiO_2 -Oberfläche [aus Höfft 02]

ionization (RI) erzeugt ein langsames He^+ -Ion vor der Oberfläche. Durch einen interatomaren Auger-Prozess wird das He^+ im nachfolgenden Schritt vor der Oberfläche neutralisiert. In einem Abstand, der typisch zwischen 0,05 nm und 0,08 nm beträgt [Morg 00], füllt ein Elektron der Oberfläche das "Loch" im $\text{He}(1s)$ -Orbital auf, während gleichzeitig ein zweites Elektron der Oberfläche mit der Überschussenergie emittiert wird [Ertl 85, Morg 00]. Da dieser Prozess zur Neutralisation des He^+ führt, wird er als Auger Neutralization (AN) oder als Auger Capture (AC) bezeichnet; Abb. 2.2 zeigt eine schematische Darstellung von AN. Für die messbare Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen $N(E)$ gilt [Hags 78, Morg 00, Hara 97]:

$$N(E) \propto \int_0^E \rho(E-\zeta) \cdot H_{if}^2(E-\zeta, E+\zeta) \cdot \rho(E+\zeta) d\zeta \quad (2.1)$$

mit: $\rho(E)$ - Elektronische Zustandsdichte der Oberfläche (Surface Density of States (SDOS))

H_{if} - Übergangsmatrixelement

Das Übergangsmatrixelement H_{if} ist nicht einfach zu berechnen. Wichtig für die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit ist lediglich, dass es bestimmt wird von einem Coulomboperator, der die gegenseitige Wechselwirkung der beiden beteiligten Elektronen berücksichtigt [Hara 97]. Die wesentliche Aussage von Gl. (2.1) ist, dass die experimentell zugängliche Energieverteilung $N(E)$ der Elektronen im Fall der Auger-Neutralisation nicht die SDOS $\rho(E)$ selbst, sondern eine gewichtete Selbstfaltung der SDOS repräsentiert.

AN tritt auf, wenn die die Oberfläche erreichenden He^* -Atome vor jeder anderen Wechselwirkung durch resonanten Transfer per RI das Elektron im $\text{He}(2s)$ -Orbital verlieren. Voraussetzung dafür ist ein unbesetztes Orbital der Oberfläche in Resonanz mit dem $\text{He}(2s)$ -Orbital, d.h. bei derselben Energie. Bei Isolatoren mit großen Bandlücken ist das niemals der Fall, solange durch Dotierung das Fermi-niveau nicht angehoben wurde. Bei Metallen tritt RI immer auf, sofern die Austrittsarbeit der Oberfläche größer als ungefähr 3,5 eV [Hara 97, Morg 00], obwohl das Ionisationspotential des $\text{He}^*(2^3S)$ 4,77 eV beträgt [Ertl 85]. Grund dafür ist die Bildladungswechselwirkung des He^* -Projektils mit der metallischen Oberfläche, durch den das Ionisationspotential effektiv abgesenkt wird [Hara 97].

Auger Deexcitation (AD)

Immer möglich, jedoch wesentlich unwahrscheinlicher falls mit RI+AN konkurrierend, ist die direkte Abregung der metastabilen Edelgasatome vor der Oberfläche über einen weiteren interatomaren Auger-Prozess, der schematisch am Beispiel einer TiO_2 -Oberfläche in Abb. 2.3 dargestellt ist. In einem Abstand, der typisch zwischen 0,02 nm und 0,04 nm liegt [Morg 00], füllt ein Elektron der Festkörperoberfläche das Loch im $\text{He}(1s)$ -Orbital,

während gleichzeitig das Elektron im angeregten He(2s)-Orbital mit der Überschussenergie emittiert wird. Dieser Prozess wird als Auger Deexcitation (AD) bezeichnet. Seine Übergangsrate liegt bei $3 \cdot 10^{-14}$ s [Doyen 82]. Für diesen Prozess entscheidend ist der Überlapp der He(1s)-Wellenfunktionen mit den Wellenfunktionen der Oberfläche, während für RI der Überlapp des ausgedehnten He(2s)-Orbitals mit denen der Oberfläche bestimmend ist. Deshalb dominiert in den Fällen, in denen RI (+AN) und AD möglich sind, immer RI (+AN).

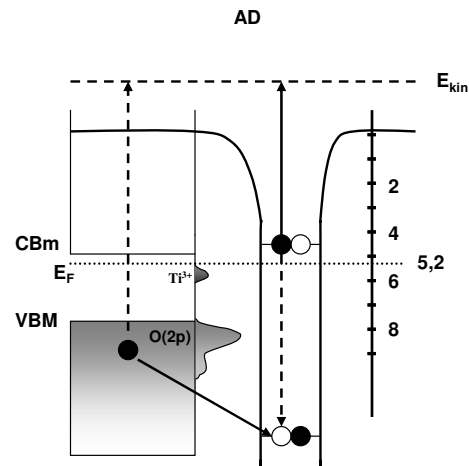


Abb. 2.3: Schematische Darstellung von AD am Beispiel einer TiO_2 -Oberfläche [aus Höfft 02]

Die kinetische Energieverteilung $N(E)$ der emittierten Elektronen ist, im Gegensatz zu AN, eine einfache Funktion der SDOS $\rho(E)$. Nähert man die für AD verantwortliche He(1s)-Wellenfunktion durch eine Deltafunktion in einem konstanten Abstand vom Kern des metastabilen Edelgasatoms an, dann ergibt sich unter Vernachlässigung des energieabhängigen Transmissionskoeffizienten [Wora 87, Ochs 98, Brau 00]:

$$N(E) \propto \rho(E) \quad (2.2)$$

Für den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der emittierten Elektronen E_{El} und ihrer Bindungsenergie E_B im Festkörper ergibt sich deshalb [Morg 00]:

$$E_{\text{El}} = E_{\text{MIES}}^* - E_B - e\phi \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet E_{MIES}^* die effektive Anregungsenergie, also die Anregungsenergie des entsprechenden metastabilen Edelgasatoms reduziert um die Absenkung, die durch die Bildladungswechselwirkung mit der Oberfläche entsteht; $e\phi$ bezeichnet die Austrittsarbeit der Oberfläche. Dieser Zusammenhang ist analog zur Energiebilanz bei der Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS), weshalb durch AD ausgelöste MIES-

Spektren mit UPS-Spektren einfach verglichen werden können; lediglich die Anregungsenergie ist bei UPS höher.

Aus Gl. (2.2) und (2.3) folgt, dass die experimentell zugängliche Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen $N(E_{\text{El}})$ in direktem Zusammenhang zur SDOS der Oberfläche steht:

$$N(E_{\text{El}}) \propto \rho(E) \quad (2.4)$$

Da die Wechselwirkung des He^* -Atoms mit der Oberfläche von einem Coulomboperator bestimmt wird, werden die Momente der Elektronen im Festkörper nicht erhalten [Ertl 85, Morg 00]. Wegen der Emission des $\text{He}(2s)$ -Elektrons in das Kontinuum des He-Atoms gibt es, im Gegensatz zu UPS, auch keinen Einfluss von Endzuständen [Hara 97], so dass Gl. (2.4) eine akzeptable Näherung ist.

Autodetachment (AU)

In Konkurrenz zu AD, und ausnahmslos bei Oberflächen, bei denen RI+AN nicht auftreten können, wurde 1991 zuerst von Hemmen und Conrad ein weiterer Prozess bei Verwendung von metastabilen He-Atomen beschrieben, der nur bei Metallen mit sehr kleinen Austrittsarbeiten auftreten kann [Hemm 91]. Die Austrittsarbeit muss dabei typischerweise unterhalb von 2,2 eV liegen [Kemp 98, Morg 00], deshalb wurde dieser Prozess bisher nur bei Alkali- und Erdalkalimetallen gefunden [Morg 00, Maus 91a]. Der erste Schritt dieses Prozesses ist der resonante Transfer eines Elektrons der Festkörperoberfläche in das $\text{He}(2s)$ -Orbital, durch den ein negatives $\text{He}^{*-}(1s2s^2\ ^2S)$ vor der Oberfläche gebildet wird. Dieses Ion ist instabil und verfügt über eine mittlere Lebensdauer von typisch 10^{-15} s, d.h. wegen der lediglich thermischen Geschwindigkeit der He^* -Atome zerfällt dieses Ion quasi am Ort

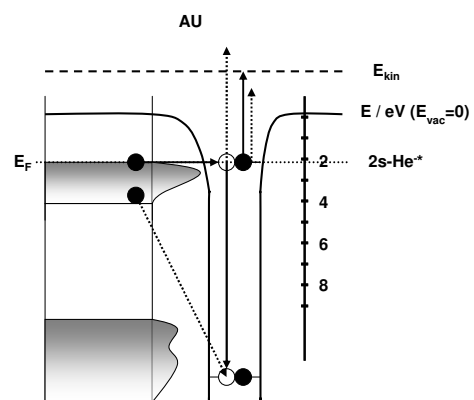


Abb. 2.4: Schematische Darstellung von AU am Beispiel einer Alkali-Oberfläche [aus Höfft 02]

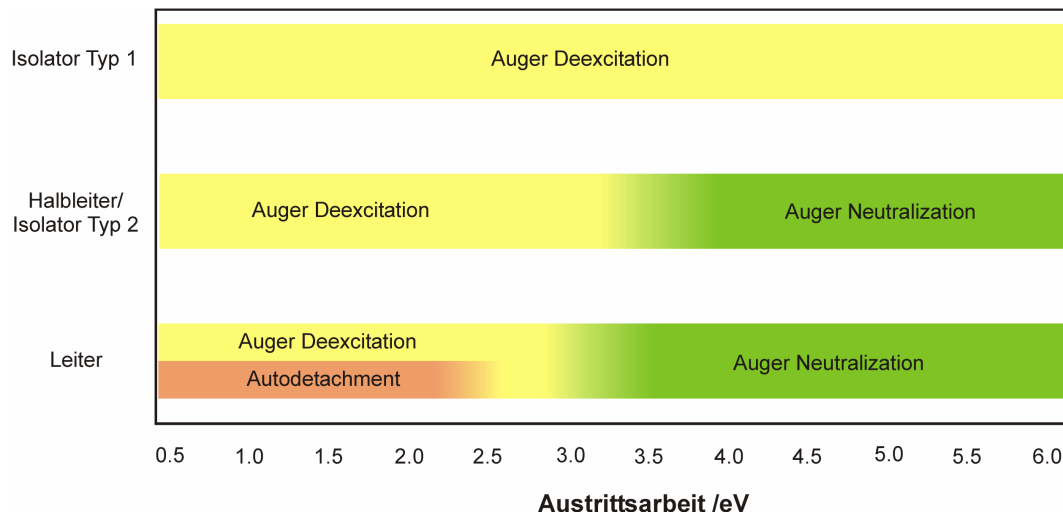


Abb. 2.5: Auftreten der verschiedenen Prozesse als Funktion der Austrittsarbeit und der elektrischen Kondition der Oberfläche; Isolator Typ1: Isolator mit großer, defektfreier Bandlücke; Isolator Typ 2: Isolator mit kleiner, defektbehafteter Bandlücke

seiner Entstehung in einem intraatomaren Prozess. Dabei füllt ein Elektron im angeregten He(2s)-Zustand das "Loch" im He(1s)-Orbital auf, während gleichzeitig das zweite 2s-Elektron mit der Überschussenergie emittiert wird. Dieser Prozess wird als Autodetachment (AU) bezeichnet und ist in Abb. 2.4 schematisch dargestellt [Maus 91, Kemp 98]. Da es sich um einen interatomaren Prozess handelt, ist er von der SDOS der Oberfläche unabhängig. Im Falle von Autodetachment findet sich eine scharfe, rund 1 eV breite Struktur im Bereich um 1,5 eV unterhalb der Fermikante [Brau 00, Ochs 98]. Das Auftreten dieses Prozesses deutet auf ein Metall mit kleiner Austrittsarbeit und genügend hoher Ladungsdichte unterhalb der Fermikante hin.

Das Auftreten der einzelnen Prozesse in Abhängigkeit von Austrittsarbeit und elektrischer Kondition der Oberflächen ist in Abb. 2-5 zusammenfassend schematisch dargestellt. Weiterführende detaillierte Darstellungen der Prozesse finden sich in [Morg 00, Hara 97].

2.2 Spektroskopische Methoden

Bei den hier eingesetzten spektroskopischen Methoden (MIES, UPS und XPS) werden durch verschiedene Prozesse Elektronen aus den Festkörperoberflächen ausgelöst. Zur Analyse der Verteilung der kinetischen Energie dieser Elektronen verwendet man energiedispersive Analysatoren. Das ist im Falle von MIES, UPS und XPS zumeist ein Halbkugelanalysator oder ein Cylindrical Mirror Analyzer (CMA). Beide sind bereits ausführlich beschrieben [Ertl 85, Stra 00, Ochs 98]. Eine gründliche Darstellung der Anwendung von Standardmethoden der Elektronenspektroskopie (z.B. die hier eingesetzte Auger Electron Spectroscopy (AES)) auf katalytisch wirksame Oberflächen findet sich bei Niemantsverdriet [Niem 95].

Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES)

Metastabile Edelgasatome werden in einer Kaltkathodengasentladung erzeugt und über ein System von differentiellen Pumpstufen bis in das Ultrahochvakuum eingebracht; Details dazu wurden mehrfach publiziert [Hara 97, Maus 91, Stra 00]. In der Regel werden wegen der höchsten potentiellen Energie metastabile He^* -Atome eingesetzt. Die Anregungsenergie von He^* beträgt im $^3\text{S}_1$ (1s2s)-Zustand 19,82 eV mit einer Lebensdauer im Bereich von $5 \cdot 10^3$ s und im $^1\text{S}_0$ (1s2s)-Zustand 20,62 eV mit einer Lebensdauer von $2 \cdot 10^{-2}$ s [Ertl 85, Morg 00].

Es gibt drei verschiedene im Einsatz befindliche Typen von Quellen zur Erzeugung metastabiler Edelgasatome: Quellen mit Anregung durch Elektronenbombardement, Heißkathoden- und Kaltkathodengasentladungsquellen. Von diesen drei Typen hat sich wegen der hohen Intensität und der hohen Lebensdauer die Kaltkathodengasentladung durchgesetzt. Alle Quellen produzieren eine Mischung von $\text{He}^*(2^1\text{S})$ und $\text{He}^*(2^3\text{S})$, der bei der Clausthaler Kaltkathodenquelle beispielsweise $(2^1\text{S})(2^3\text{S}) = 1:7$ beträgt [Ochs 98]. Es treten jedoch effiziente Mechanismen zur Konversion von $\text{He}^*(2^1\text{S})$ in $\text{He}^*(2^3\text{S})$ vor den Oberflächen auf, so dass spektrale Anteile von $\text{He}^*(2^1\text{S})$ fast nicht beobachtet werden [Lee 85, Wora 85, Bori 93, Hemm 91]. Darüber hinaus können Vorrichtungen zum optischen Pumpen

$\text{He}^*(2^1\text{S}) \rightarrow \text{He}^*(n^1\text{P})$ ($n=2,3,4,\dots$) eingesetzt werden; die erzeugten $\text{He}^*(n^1\text{P})$ gehen unter Abgabe eines entsprechenden Photons in den Grundzustand über [Hara 97].

Die kinetische Energie der He^* -Atome ist thermisch induziert und beträgt bei der in Clausthal verwendeten Quelle auf der Basis der Kaltkathodengasentladung rund 58 meV, das entspricht einer Geschwindigkeit von 1.700 m/s [Mayer 95]. Dieser Wert ist typisch für vergleichbare Quellentypen. Bei einer Flugstrecke, die durch den Abstand von Quelle und Probe im Vakuumsystem bestimmt wird und im Bereich von 1 m liegt, ergibt sich eine Flugzeit von rund $6 \cdot 10^{-4}$ s. Deshalb erreichen alle metastabilen He^* -Atome die zu untersuchenden Oberflächen im angeregten Zustand. Die Überlebenswahrscheinlichkeit metastabiler He^* -Atome beim Stoß mit Oberflächen ist kleiner als 10^{-4} [Morg 00]. Das bedeutet, dass praktisch alle auftreffenden He^* abgeregt werden und zum Signal beitragen. Moderne He^* -Quellen liefern einen He^* -Strom von typischerweise $10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ [Stra 00]. Das entspricht bei einem Abstand von 0,75 m zwischen Quelle und zu untersuchender Probe einem He^* -Fluss von rund $10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$.

Kalt- und Heißkathodenquellen erzeugen neben den metastabilen Edelgasatomen auch UV-Photonen, im Falle von He im Wesentlichen die Hel-Linie mit einer Anregungsenergie von 21,2 eV [Ertl 85]. Sie ergibt sich aus der Fluoreszenz $\text{He}^*(2^1\text{P}_1) \rightarrow \text{He}(1^1\text{S}_0) + h \cdot \nu$ (21,2 eV). Da insbesondere bei Isolatoren die durch Hel-Wechselwirkung ausgelösten Photoelektronen einen erheblichen Anteil im Spektrum ausmachen können, werden die beiden Anteile in den Spektren, die durch He^* und durch Hel ausgelöst werden, durch eine implementierte Flugzeittrennung voneinander separiert [Güns 95, Brau 00]. Dadurch werden einerseits die Spektren einfacher interpretierbar und andererseits wird die gleichzeitige Messung von MIES- und UPS-Spektren möglich. Die typische Messzeit für ein komplettes MIES/UPS-Spektrum liegt bei 100 s [Ochs 98, Brau 00].

Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

Ultraviolette Photonen, also Photonen mit Energien oberhalb des sichtbaren Bereichs, der bei 3,1 eV beginnt, bis rund 100 eV, werden im Vakuum ähnlich wie He^* -Atome auch durch Heiß- oder Kaltkathodenentladungen erzeugt. Im Falle der in Clausthal verwendeten He^*/HeI -Quellen werden sie gleichzeitig mit dem He^* durch eine Kaltkathodengasentladung in ausreichender Intensität erzeugt.

Für den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der emittierten Elektronen E_{El} und ihrer Bindungsenergie E_{B} gilt eine Beziehung, die analog zu der bei Auger-Abregung in MIES [Ertl 85, Morg 00, Hara 97] ist, und sich lediglich durch die Anregungsenergien unterscheidet:

$$E_{\text{El}} = E_{\text{UPS}}^* - E_{\text{B}} - e\phi \quad (2.5)$$

wobei E_{UPS}^* die Anregungsenergie des UV-Photons bezeichnet, die im Falle von Helium, das wegen der höchsten Anregungsenergie am häufigsten verwendet wird, 21,2 eV für die dominante Linie der HeI-Emission bzw. 40,8 eV für die dominante Linie der HeII-Emission beträgt [Stra 00]; $e\phi$ bezeichnet wiederum die Austrittsarbeit der Oberfläche. Die in Clausthal für UPS-Messungen verwendete He^*/HeI -Quelle liefert nur einen verschwindend geringen Anteil von HeII [Ochs 98, Brau 00].

Die Emission von Photoelektronen beruht auf dem photoelektrischen Effekt, der 1905 von Einstein erstmals korrekt beschrieben wurde [Eins 05]. Quantenmechanisch kann die Emissionswahrscheinlichkeit und damit die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen $N(E_{\text{El}})$ mit Fermis Goldener Regel [siehe z.B. Merz 70] berechnet werden [Ertl 85]:

$$N(E_{\text{El}}) \propto \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h \cdot \nu) \quad (2.6)$$

wobei mit ψ die jeweilige Wellenfunktion und mit E die jeweilige Bindungsenergie des Anfangszustands (Index i für initial) bzw. des Endzustandes (Index f für final) bezeichnet wird. Die Deltafunktion gewährleistet die Energieerhaltung.

Da der Störoperator H' das Vektorpotential des eingestrahlten UV-Lichts und den Impulsoperator des Elektrons im Festkörper enthält, wird der Impuls erhalten [siehe z.B. Ertl 85, Zang 89]. Darüber hinaus werden die von der Oberfläche ausgelösten Elektronen wegen der geringen Anregungsenergie in unbesetzte, gebundene Zustände des Festkörpers emittiert. Deshalb spielen im Gegensatz zum AD-Prozess bei MIES sowohl der Impuls des Elektrons im Festkörper als auch die Verteilung der Endzustände eine Rolle. Mit dem Wissen um diese Unterschiede können UPS-Spektren und MIES-Spektren, die durch AD produziert werden, verglichen werden. Weiterführende Details finden sich in [Ertl 85, Henz 94, Zang 89].

MIES- und UPS-Spektren werden in Abhängigkeit von der Bindungsenergie aufgetragen. Abb. 2.6 zeigt beispielhaft das MIES-Spektrum einer partiell mit Sr bedeckten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche. Wegen der Austrittsarbeit von rund 2,5 eV und der metallischen Eigenschaften wird das Spektrum durch Auger-Abregung und Autodetachment bestimmt. Die Bindungsenergie $E_B=0$ auf der rechten Seite entspricht den am schwächsten gebundenen elektronischen Zuständen, die bei Metallen und metallischen Schichten von den obersten Elektronen des Leitungsbandes gebildet werden. Wegen der äußeren Verschaltung der Messelektronik liegt das Fermi-niveau experimentell fest, so dass bei der hier gewählten Auftragung die Spektren jeweils einfach miteinander verglichen werden können. Aus der Breite der MIES- und UPS-Spektren lassen sich die Austrittsarbeiten ermitteln, wie aus Gl. (2.3)

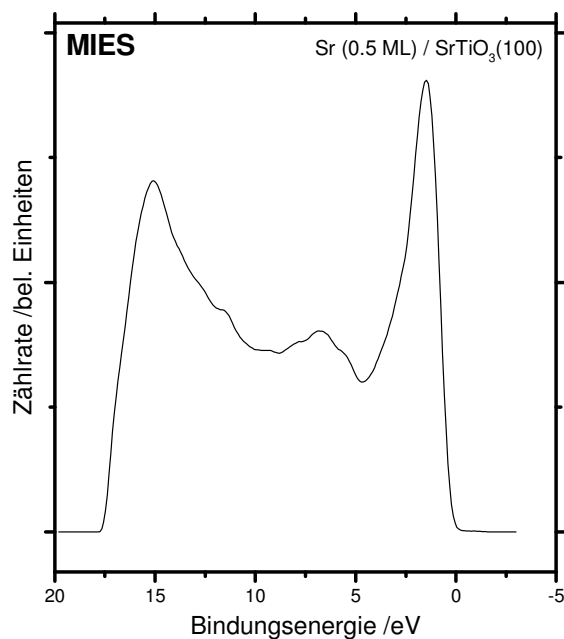


Abb. 2.6: MIES-Spektrum einer teilweise mit Sr bedeckten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche

und (2.4) für den AD-Prozess bei MIES und Gl. (2.5) für UPS folgt. Die Änderung der Austrittsarbeit lässt sich demzufolge an der linken, niedrigerenergetischen Einsatzkante der Spektren verfolgen.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Röntgen-Photonen, also Photonen mit Energien zwischen ungefähr 100 eV und 10^4 eV, werden im Vakuum durch Beschuss von metallischen Anoden mit schnellen Elektronen erzeugt. Typische Parameter sind eine Beschleunigungsspannung von 7 keV bei einem Elektronenstrom von 20 mA. Dabei werden auf dem Hintergrund eines Bremsstrahlungsspektrums charakteristische Linien bei fixen Elektronenenergien erzeugt. Eingeführt ist die Verwendung von Dualanoden, die wahlweise eine Mg-Anode oder eine Al-Anode zur Verfügung stellen. Dabei werden vor allem jeweils Mg- $K_{\alpha 1,2}$ -Photonen mit einer Energie von 1253,6 eV oder Al- $K_{\alpha 1,2}$ -Photonen mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet. Der Zusammenhang zwischen Verteilung der kinetischen Energie der Elektronen und der Bindungsenergie ist analog zu UPS und in Gl. (2.5) beschrieben. Die Emissionswahrscheinlichkeit ist ebenfalls analog zu UPS (beschrieben in Gl. (2.6)), jedoch gilt, dass bei Energien typischerweise oberhalb von 100 eV die Elektronenemission immer in Kontinuumszustände des Festkörpers stattfindet, so dass weder die Impulserhaltung noch die Verteilung der Endzustände von Bedeutung sind [Ertl 85].

Die Bindungsenergien tiefliegender Orbitale der untersuchten Materialien sind elementspezifisch. Die Analyse von XPS-Strukturen ist quantitativ möglich und liefert beispielsweise eine in der Regel zuverlässige Aussage über die relative Gewichtung einzelner Komponenten von Mischmaterialien [Ertl 85, Niem 95]. Darüber hinaus werden die Bindungsenergien der tiefer liegenden Orbitale (sogenannte core levels) von der chemischen Umgebung beeinflusst, wobei typische Verschiebungen von bis zu 4 eV auftreten können. So findet man beispielsweise die Bindungsenergie des Fe $2p_{3/2}$ -Elektrons im metallischen Eisen bei 706,7 eV, in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 709,4 eV und im Fe_2O_3 bei 710,7 eV [Niem 95]. Allgemein gilt bei XPS, dass mit zunehmendem Oxidationsgrad die Bindungsenergien der inneren Orbitale zu

höheren Bindungsenergien hin verschoben werden. XPS ist deshalb prinzipiell zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Mischkristallen und der chemischen Bindung einzelner Elemente geeignet. Diese Methode ist im materialwissenschaftlichen Bereich auch als Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) bekannt. Weiterführende Details finden sich in [Ertl 85, Henz 94, Niem 95].

2.3 Mikroskopische Methoden (MIEEM, PEEM, STM, AFM)

Bei den hier eingesetzten mikroskopischen Methoden MIEEM und PEEM werden durch Einfall von He^+ -Atomen bzw. Photonen Elektronen aus den Festkörperoberflächen ausgelöst. Die zugrunde liegenden Mechanismen sind analog zu denen bei MIES und UPS, sie wurden in Kap. 2.2 bereits beschrieben. STM und AFM sind rasternde Methoden, bei denen Tunnelströme bzw. van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Festkörperoberfläche und abtastender Spitze zur Abbildung verwendet werden.

Metastable Impact Electron Emission Microscopy (MIEEM) / Photoelectron Emission Microscopy (PEEM)

Das in Clausthal vorhandene spektroskopische Low Energy Electron Microscope (LEEM) basiert auf einem Entwurf von Veneklasen [Vene 91]. Durch Adaption einer außerhalb des Vakuums befindlichen He-Bogenlampe ($E^* \approx 5,3 \text{ eV}$) kann es auch als Photoelektronenmikroskop eingesetzt werden. Im Zeitraum von 1999 bis 2001 wurde das Mikroskop um eine Quelle für metastabile Edelgasatome erweitert, die den Betrieb als MIEEM erlaubt. Es ist damit weltweit das zweite Mikroskop dieser Art; das erste MIEEM wurde in der Gruppe Harada aufgebaut [Hara 94, Yama 97].

Der prinzipielle Aufbau eines MIEEM/PEEM ist in Abb. 2.7 dargestellt. Die von der Oberfläche durch Photonen- bzw. He^+ -Einfall ausgelösten langsamen Elektronen ($0 \text{ eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 20 \text{ eV}$) werden durch ein starkes elektrisches Feld von üblicherweise 20 keV zur Objektivlinse hin beschleunigt. Das hinter der Objektivlinse entstehende virtuelle Bild wird über ein Viellinsensystem auf das Kanalplatten-Paar abgebildet. Dort werden die einfallenden Elektronen

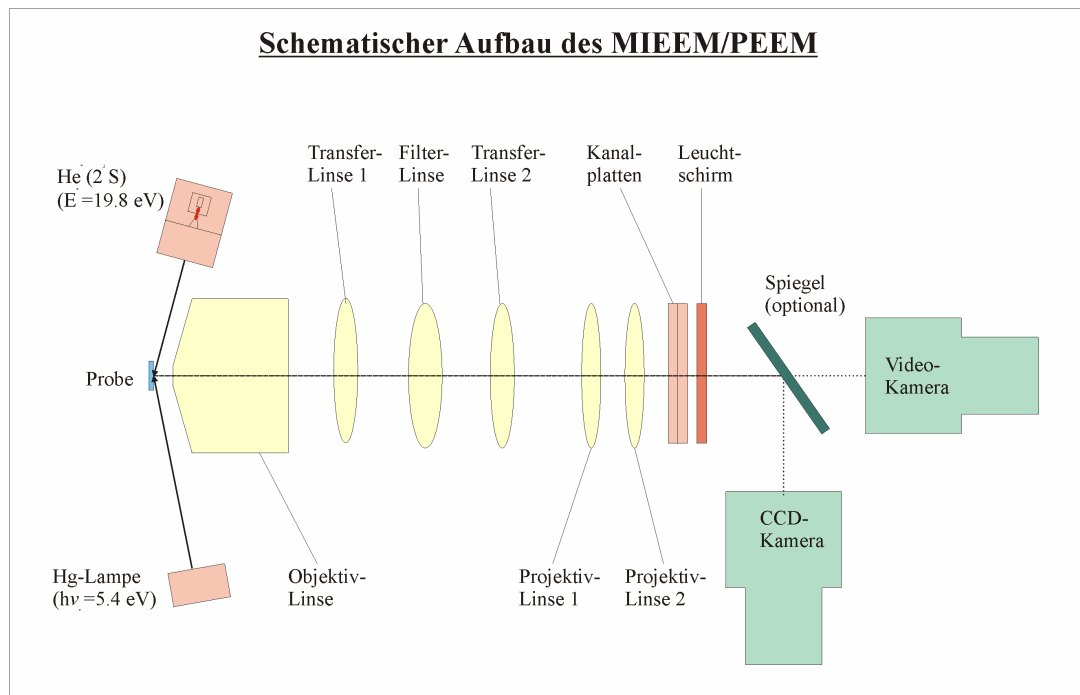


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau des Clausthaler MIEEM/PEEM

um einen Faktor von rund 10^8 verstärkt und auf den dahinter liegenden Leuchtschirm beschleunigt. Ex-situ wird das Bild je nach Intensität von einer Videokamera mit angeschlossenem Videorekorder oder von einer integrierenden CCD-Kamera aufgenommen. In einer erweiterten Bauform des Mikroskops werden die Elektronen am Ausgang des Linsensystems in einen Halbkugelanalysator geführt, so dass zusätzlich zur lateralen Auflösung energieaufgelöste Bilder aufgenommen werden können. Diese Variante wird als spectroscopic MIEEM (specMIEEM) bezeichnet.

Die laterale Auflösung des Mikroskops im spektroskopischen Modus beträgt rund 200 nm bei einer spektralen Auflösung von 1 eV . Mit diesen Parametern beträgt die Integrationszeit für ein Bild mit einem Durchmesser von $50 \text{ }\mu\text{m}$ ungefähr 60 s ; ein vergleichbares nicht spektral auflösbares PEEM-Bild benötigt eine Integrationszeit von ungefähr 1 s [Han 01, Han 01a]. Ausführliche Darstellungen zu den grundlegenden Prinzipien finden sich in [Lili 98]. Aktuelle Anwendungen der Spektromikroskopie basierend auf LEEM finden sich in [Man 01, Merk 01].

Scanning Tunneling Microscopy (STM) / Atomic Force Microscopy (AFM) / (Scanning Tunneling Spectroscopy (STS))

STM und AFM sind junge Methoden der modernen Oberflächenanalytik. Für die Entwicklung des ersten STM, publiziert in [Binn 82], erhielten Binnig und Rohrer 1986 den Nobelpreis für Physik. Ebenfalls im Jahr 1986 publizierten sie ihre Arbeiten zum ersten AFM [Binn 86]. Seither sind die Akzeptanz einerseits und die stürmische Weiterentwicklung dieser Ansätze andererseits wesentlich fortgeschritten. Die heutzutage kommerziell verfügbaren STM, AFM und weitere eng verwandte Mikroskope sind vergleichsweise einfach zu bedienen und in der Regel technisch ausgereift. Das Prinzip dieser Mikroskope ist die rasternde Bewegung einer Tastspitze über die Festkörperoberfläche. Die wesentliche apparative Herausforderung dabei ist es, die zur Rasterung benötigten piezokeramischen Bauteile ultrahochvakuumtauglich, schwingungsgedämpft und mit einer lateralen Auflösung von rund 0,05 nm und einer vertikalen Auflösung von 0,01 nm herzustellen. Wegen der hohen Anforderungen an die Geschwindigkeit der elektronischen Regelung müssen wesentliche Teile der Elektronik bereits am Tastkopf des Mikroskops, also im Ultrahochvakuum, vorhanden sein. Die wesentlichen grundlegenden Details zu STM und AFM sind in [Bai 92, Wies 94] publiziert; eine gründliche Darstellung der Wechselwirkung zwischen STM-Spitze und Festkörperoberfläche findet sich in [Hame 89].

Eine wichtige Anwendung moderner STM ist die Spektroskopie am Ort der Spitze, die als Scanning Tunneling Spectroscopy (STS) bezeichnet wird. Dabei wird an einem konstant gehaltenen Ort vor der Oberfläche der Tunnelstrom I zwischen STM-Spitze und Oberfläche als Funktion der angelegten BIAS-Spannung U aufgezeichnet. Die BIAS-Spannung wird dabei über einen definierbaren Bereich variiert. Differenziert man den auf diese Weise ermittelten Strom nach der angelegten Spannung, dann gilt in einer guten Näherung für kleine Spannungen [Bai 92, Wies 94, Hame 89]:

$$\frac{dI}{dU} \propto e \cdot \rho(E) \cdot T(U) \quad (2.7)$$

mit: $\rho(E)$ - Elektronische Zustandsdichte der Oberfläche (Surface Density of States (SDOS))

$T(U)$ - beschreibt die Abhängigkeit der Transmission von Spannung U (bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche)

$T(U)$ ist bei einem konstanten Abstand zwischen Spitze und Festkörperoberfläche eine flache, monotone Funktion der Spannung U , so dass ebenfalls in guter Näherung gilt [Hame 89]:

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho(E) \quad (2.8)$$

Das bedeutet, dass STS-Spektren dieselbe Oberflächenzustandsdichte abbilden wie MIES beim AD-Prozess. STS- und MIES-Spektren, die durch den AD-Prozess erzeugt werden, sind deshalb im Bereich der besetzten Zustände unterhalb der Fermikante direkt miteinander vergleichbar. Dieses Resultat ist von Bedeutung bei der Diskussion von STS- und MIES-Spektren.

3. Wechselwirkung reaktiver Gase mit Mg, Sr und SrO

3.1 Motivation und Grundlagen

Die Kenntnis der Wechselwirkung von reaktiven Gasen mit anwendungsrelevanten Metallen und Oxiden ist von großem Interesse für eine Reihe aktueller Fragestellungen, wie z.B. :

- Heterogene Katalyse,
- Korrosion und Passivierung metallischer Bauteile,
- Alterungsprozesse technischer Oberflächen,
- Entwicklung von Trägermaterialien für Hochtemperatursupraleiter und Halbleiterbauelemente,
- Entwicklung von dünnen Isolatorfilmen für Halbleiterbauelemente und Anwendungen des Giant Magneto Resistance Effekts,
- Verständnis von Oberflächenreaktionen auf Sensoren.

Mg und Sr sind Erdalkalimetalle, die in jeweils einer hexagonalen dichtesten Packung kristallisieren; die Größen der Elementarzellen sind [Wyck 65]:

Mg	$a_0 = 3,21 \text{ \AA}$	$c_0 = 5,21 \text{ \AA}$
Sr	$a_0 = 4,32 \text{ \AA}$	$c_0 = 7,06 \text{ \AA}$

Ihre Monoxide kristallisieren in Kochsalz-Struktur mit den Elementarzellen-größen [Wyck 65]:

MgO	$a_0 = 4,21 \text{ \AA}$
SrO	$a_0 = 5,16 \text{ \AA}$

Mg ist von großem aktuellem Interesse insbesondere beim Fahrzeug-Leichtbau. Es hat bei einer geringen Dichte von lediglich $1,74 \text{ g/cm}^3$ mit Aluminium vergleichbare spezifische Schub- und Elastizitätsmoduli [Zenn 01]. Es wird erwartet, dass der Anteil an Magnesium im Fahrzeugbau von derzeit typischerweise rund 25 kg auf bis zu rund 180 kg innerhalb der nächsten 10 Jahre steigen wird [Frie 01]. Derzeit ungelöst beim Werkstoff Magnesium und darauf basierenden Legierungen ist jedoch die große Korrosionsanfälligkeit, die jeden Einsatz im Bereich korrosiver Medien, wie sie z.B. im Fahrzeugbereich auftreten, sehr problematisch macht [Mayer 99a, Mayer 99b, Spon 99, Sond 99, Hafe 01]. So verringert beispielsweise eine

permanent einwirkende 5%-ige NaCl-Lösung die Lebensdauer des Differentialquerträgers eines Audi A8 um den Faktor 10 [Spon 99]. Das grundlegende Verständnis der Korrosionsvorgänge in reaktiven Medien ist deshalb elementar für die zukünftige Entwicklung von Korrosionsschutzkonzepten. Dabei ist die Untersuchung der Wechselwirkung mit reaktiven Gasen der erste Schritt. Die Untersuchungen der analogen Wechselwirkungen mit Erdalkalioxiden ist dabei zwangsläufig, weil der Korrosionsfortschritt bei der Ausbildung dicker Schichten in der Regel über eine bereits oxidierte Oberfläche stattfindet.

Das Interesse an Untersuchungen der Wechselwirkung reaktiver Gase mit Sr und SrO erwächst über die Aspekte der Korrosion hinaus aus den Anwendungen von SrTiO₃-basierenden Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren. Wie in Kapitel 6 beschrieben wird, wachsen auf solchen Kristallen unter oxidierenden Bedingungen Sr-O-haltige Inseln. Dabei wird das Sr aus den SrTiO₃-Kristallen, wahrscheinlich als Folge des Schottky-Gleichgewichts, herausgelöst und bildet an der Oberfläche, vermutlich mit Molekülen aus der umgebenden Atmosphäre, die Sr-O-haltigen Inseln (siehe Kapitel 6). Zum Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse werden detaillierte Kenntnisse der möglichen Oberflächenreaktionen zwischen Strontium und reaktiven Gasen benötigt.

3.2 Wechselwirkung von Mg mit O₂

Mg-Filme können durch einfaches Verdampfen von metallischem Magnesium aus einer kommerziellen Knudsenzelle hergestellt werden [Ochs 98]. Als Substrat wurde bei den hier vorgestellten Experimenten polykristalline Mg-Filme auf Si(100) verwendet. Da Schichtdicken von rund 10 nm hergestellt wurden, spielt das unterliegende Substrat jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Solcherart im UHV produzierte Mg-Filme sind hochreaktiv und zeigen Reaktionen, wie sie auch beim Korrosionsfortschritt metallischer Bauteile in, als Folge mechanischer Belastungen, frisch entstandenen Rissen erwartet werden.

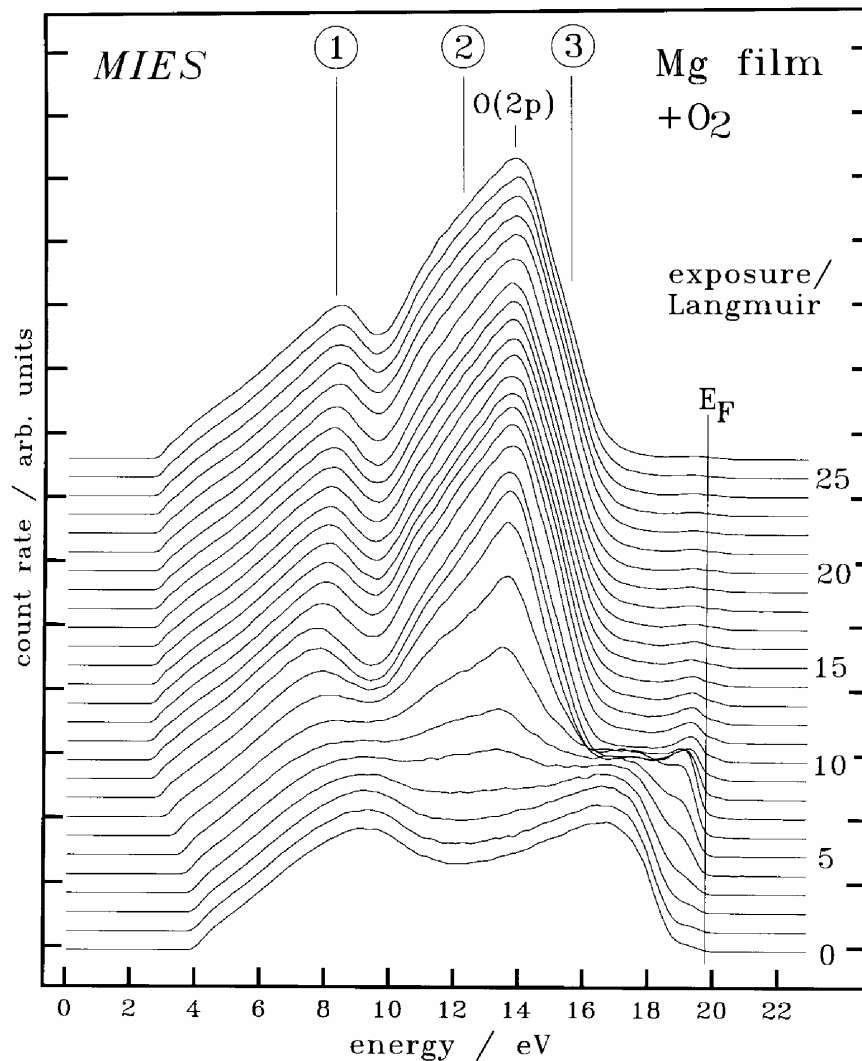


Abb. 3.1: Wechselwirkung von O_2 mit Mg-Filmen: (a) MIES-Spektren (aufgetragen als Funktion der Bindungsenergie) (aus [Ochs 96])

Abb. 3.1 zeigt MIES-Spektren (a) und UPS-Spektren (b), die während des Sauerstoffangebots an einen sauberen Mg-Film aufgezeichnet wurden. Das Sauerstoffangebot nimmt jeweils um 1 L pro Spektrum zu. MIES und UPS zeigen die Entwicklung einer deutlichen Struktur bei $E_B=5,6$ eV, die in MIES zu kleineren Bindungsenergien hin verbreitert ist, während UPS darüber hinaus deutlich eine Schulter bei $E_B=8,3$ eV entwickelt. Die Austrittsarbeit der Mg-Oberfläche beträgt 3,6 eV und entspricht damit der Austrittsarbeit polykristalliner Mg-Oberflächen [Fugg 77, Ertl 85]. Im Gegensatz zu Sr, das in den folgenden Kapiteln behandelt werden wird, ist diese Austrittsarbeit so groß, dass das MIES-Spektrum vollständig durch Auger-Neutralisation

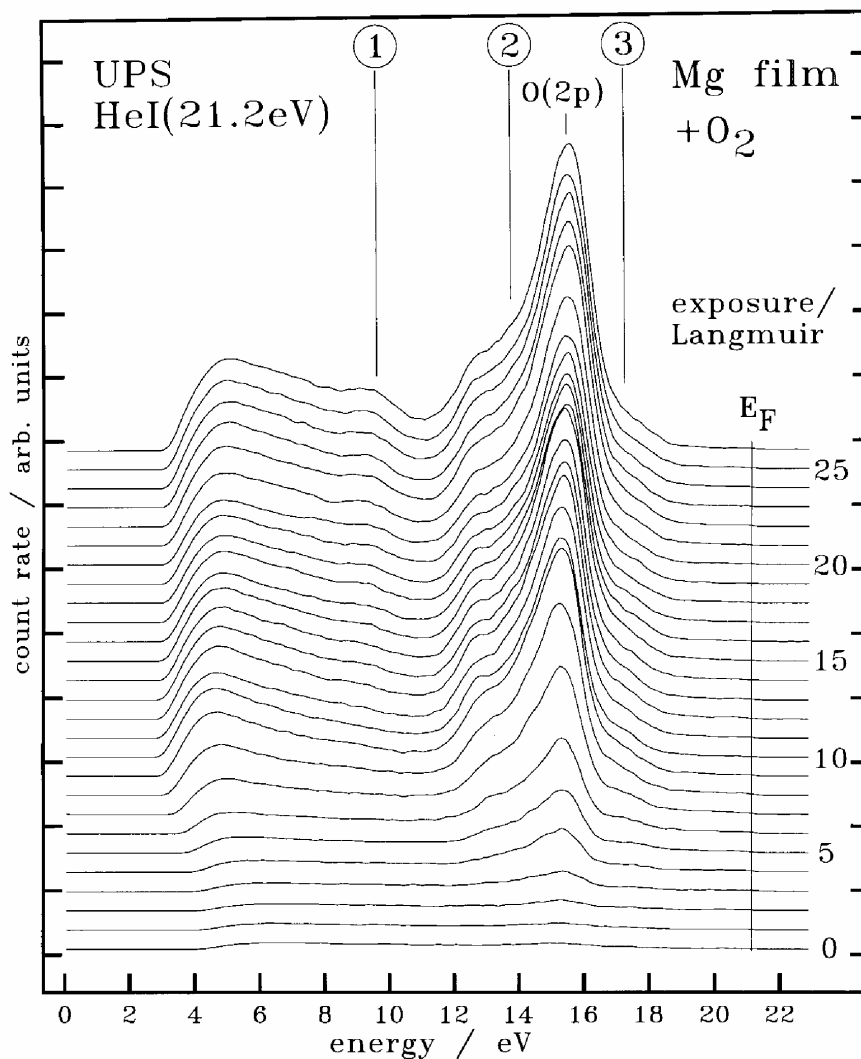


Abb. 3.1: Wechselwirkung von O_2 mit Mg-Filmen: (b) UPS-Spektren (aufgetragen als Funktion der Bindungsenergie) (aus [Ochs 96])

bestimmt wird. Deshalb findet man für die reine Mg-Oberfläche auch kaum Emission bei der eingezeichneten Fermikante E_F , die nur für den Auger-Abregungs-Prozess und bei UPS sinnvoll ist. UPS zeigt kaum Emission im Bereich der Fermikante, weil die Ionisationswahrscheinlichkeit für s-Orbitale bei Photonenenergien von 21,2 eV sehr klein ist [Pric 77].

Die MIES-Messungen zeigen mit zunehmendem Sauerstoffangebot im Bereich zwischen 0 L und 12 L Emission im Bereich der Fermikante. Hier findet mit absinkender Austrittsarbeit offenbar ein Prozess-Wechsel statt. Wegen der mit zunehmendem Sauerstoffangebot kleiner werdenden Austrittsarbeit, die bei 10 L 2,9 eV beträgt, wird der AD-Prozess immer

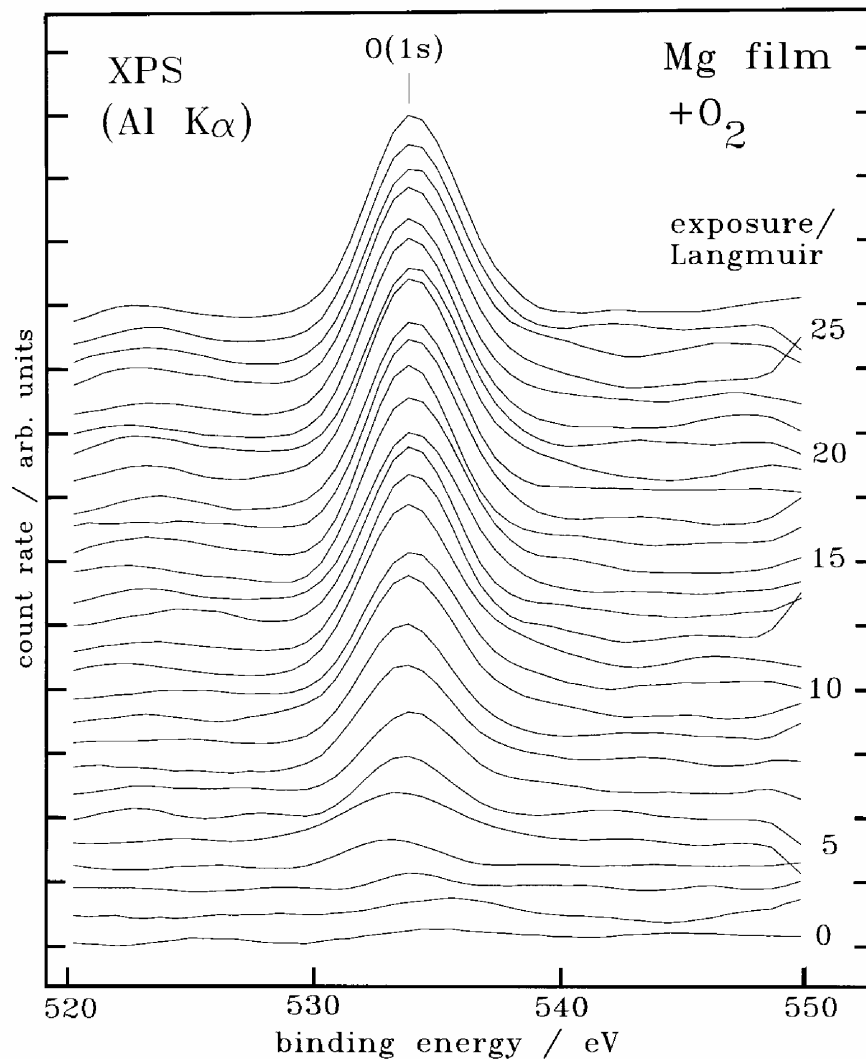


Abb. 3.2: XPS-Spektren der Wechselwirkung von O_2 mit Mg-Filmen: (a) O(1s) (aus [Ochs 96])

wahrscheinlicher. Gleichzeitig wird eine dem Oxid entsprechende Bandlücke ausgebildet, die RT in unbesetzte Zustände der Oberfläche verhindert. Oberhalb von 10 L Sauerstoffangebot sind die MIES-Spektren deshalb vollständig vom AD-Prozess dominiert, AU wird nicht beobachtet. In Sättigung oberhalb von 15 L Sauerstoffangebot zeigen UPS und MIES eine ausgeprägte Bandlücke.

Mit zunehmendem Sauerstoffangebot zeigen MIES und UPS die Entwicklung eines Triplets, das mit (1) bis (3) bezeichnet wurde. Die Strukturen tauchen auf bei $E_B=11,3$ eV (1), $E_B=7,9$ eV (2) und $E_B=4,2$ eV (3) und sind in MIES wesentlich ausgeprägter als in UPS. Sie sind Folge einer Verschmutzung der Oberfläche durch das Restgas. Es kann durch hier nicht

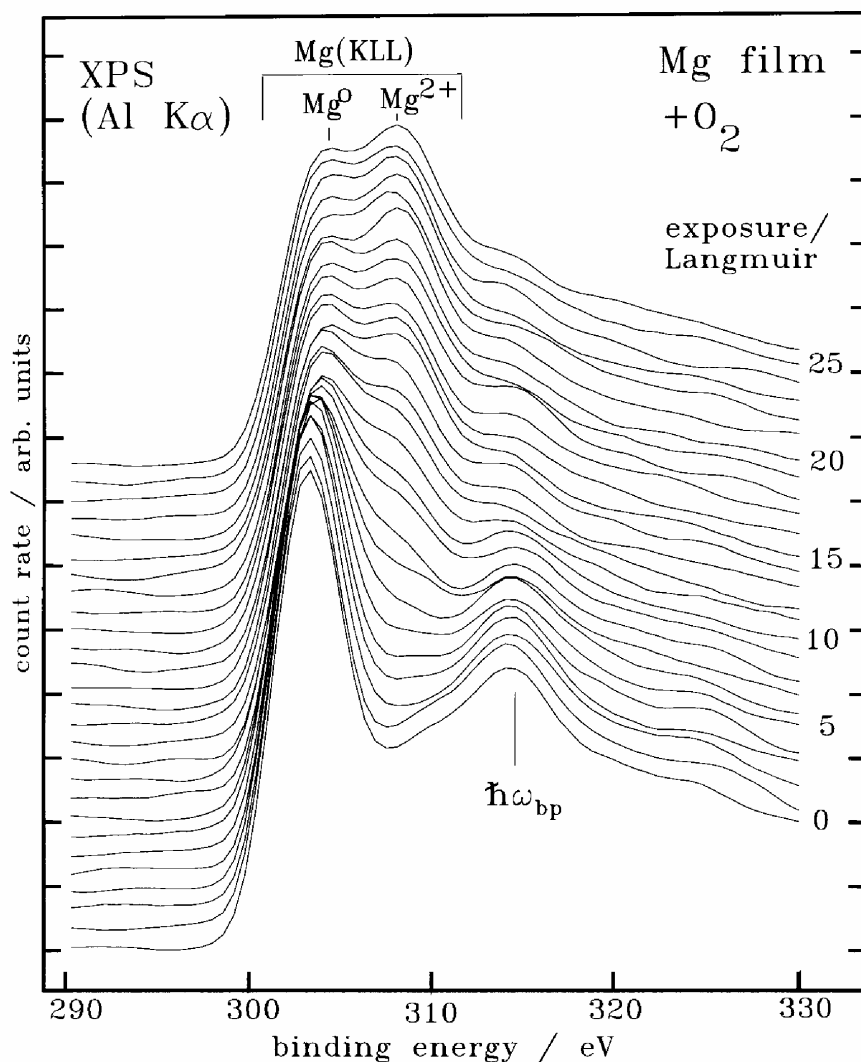


Abb. 3.2: XPS-Spektren der Wechselwirkung von O₂ mit Mg-Filmen: (b) Mg(KLL) (aus [Ochs 96])

dargestellte Experimente an Mg-Filmen [Ochs 98, Ochs 98b, Ochs 98c] und Sr-Filmen, die in Kap. 3.3 vorgestellt werden, gezeigt werden, dass diese Strukturen zur Ausbildung von Karbonaten oder OH-Gruppen auf der Oberfläche der oxidierten Mg-Filme gehören.

Abb. 3.2 zeigt XPS-Spektren der gleichen Oberfläche während des gleichen Sauerstoffangebots. Abb. 3.2(a) zeigt die Entwicklung der zur Ionisation des O(1s)-Orbitals bei $E_B = (533,7 \pm 0,3)$ eV gehörenden Struktur, während Abb. 3.2(b) den Bereich des Mg(KL_{2,3}L_{2,3}) zeigt, der zu Beginn lediglich die mit Mg⁰ bezeichnete, zum metallischen Magnesium gehörende, Intensität bei $E_B = (303,3 \pm 0,3)$ eV zeigt. Die bei $E_B = 314,2$ eV auftauchende Struktur gehört zu einem Plasmonenverlust des Mg-Kristalls [Fugg 77]. Mit

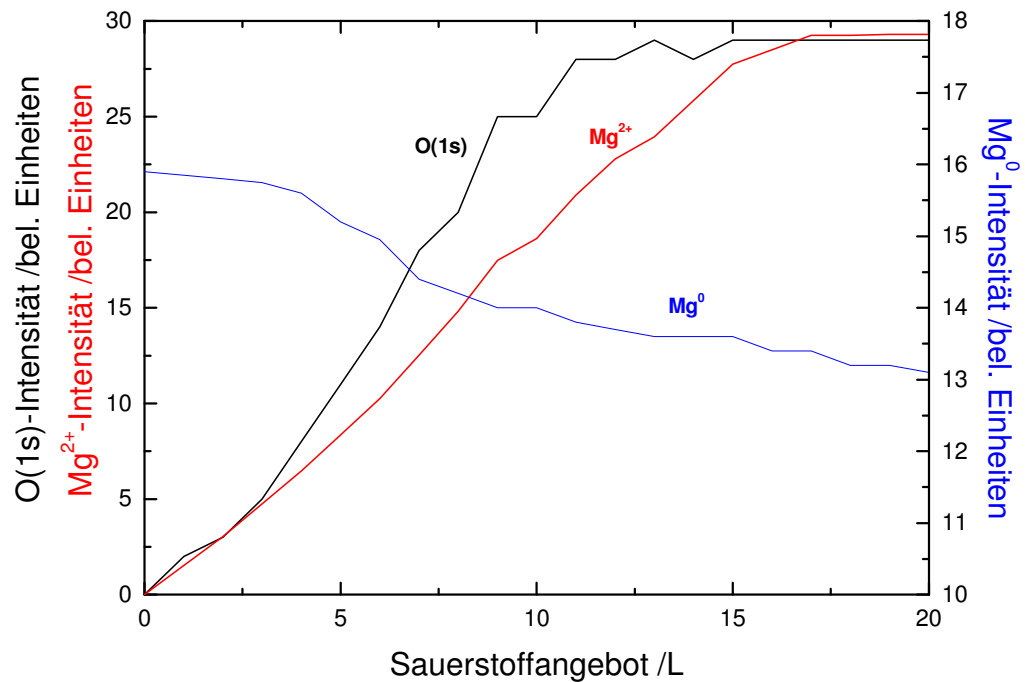


Abb. 3.3: $O(1s)$ -, Mg^0 - und Mg^{2+} -Intensität als Funktion des Sauerstoffangebots (aus Abb. 3.2)

zunehmendem Sauerstoffangebot werden diese beiden Anteile schwächer, während gleichzeitig eine weitere Intensität bei $E_B = (308,3 \pm 0,3)$ eV auftaucht und mit zunehmendem Sauerstoffangebot immer deutlicher wird. Sie ist Folge eines weiteren $Mg(KL_{2,3}L_{2,3})$ -Auger-Übergangs, bei dem jedoch die im MgO-Komplex befindlichen, zweifach positiv geladene Mg^{2+} -Ionen beteiligt sind. Abb. 3.3 zeigt die Intensität von $O(1s)$, $Mg^0(KLL)$ und $Mg^{2+}(KLL)$ aufgetragen als Funktion des Sauerstoffangebots. Mg^{2+} und $O(1s)$ sättigen beide im Bereich von 15 L Sauerstoffangebot und auch Mg^0 verändert sich danach nicht weiter.

In Sättigung ist Mg^0 um rund 17% kleiner geworden und die Kristall-Plasmonen-Struktur ist, obwohl ebenfalls deutlich kleiner, noch nicht verschwunden. Das bedeutet, dass die gebildete Oxid-Lage eine limitierte Dicke hat. Für die Oxidation von polykristallinem Magnesium, ebenfalls bei Raumtemperatur, wurden ähnliche Werte bereits beobachtet, und es wurde eine Dicke der MgO-Lage von $(0,7 \pm 0,33)$ nm ermittelt [Fugg 75, Fugg 77]. Vergleichbare Werte gelten auch hier. Die Frage der limitierten Dicke der Oxidschicht wird im Rahmen der Diskussion der Oxidation von Mg_2Si im

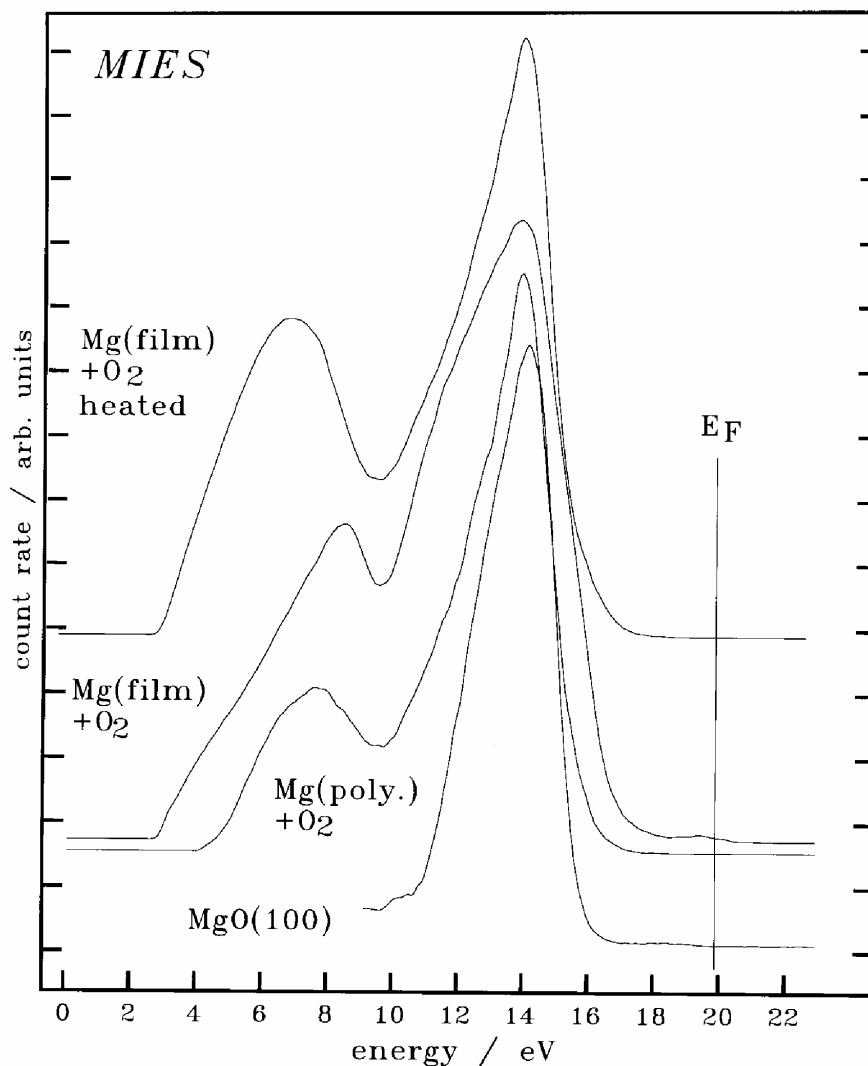


Abb. 3.4: Vergleich von MgO(100)-Einkristall, oxidiertem polykristallinen Mg-Einkristall, oxidiertem Mg-Film (aus Abb.3.1) und bei 800 K geheiztem oxidiertem Mg-Film (aus [Ochs 96]):
(a) MIES-Spektren

Kap. 4.4 detailliert betrachtet werden. Die vorhandenen Modelle zum Wachstum von Oxidfilmen von Cabrera & Mott können diesen Sachverhalt nicht erklären.

Um eine Oberflächenzustandsdichte herzustellen, die MgO-Einkristallen nahe kommt, muss die auf die oben beschriebene Art oxidierte Mg-Oberfläche noch einer Heizprozedur unterzogen werden. Dazu reicht eine Temperatur von 800 K aus, der die Probe einige Minuten lang ausgesetzt wird. Dabei werden die Oberflächenverunreinigungen desorbiert und es

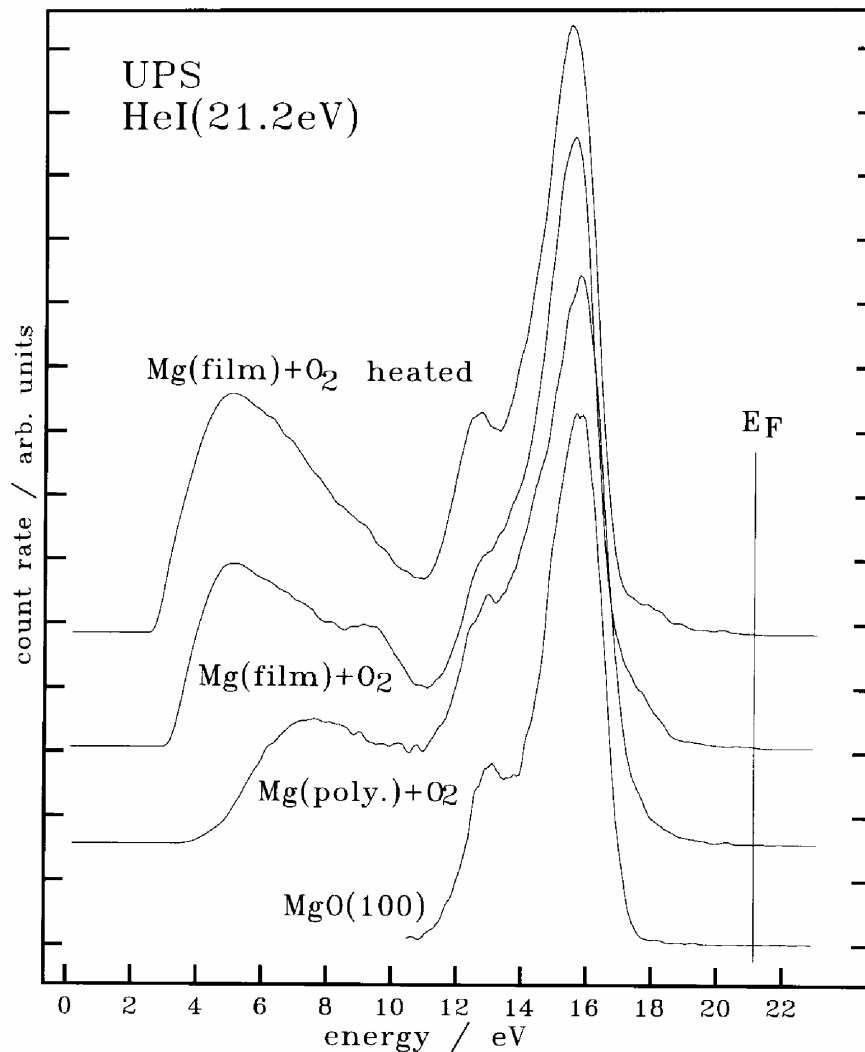


Abb. 3.4: Vergleich von MgO(100)-Einkristall, oxidiertem polykristallinen Mg-Einkristall, oxidiertem Mg-Film (aus Abb.3.1) und bei 800 K geheiztem oxidiertem Mg-Film (aus [Ochs 96]):
(b) UPS-Spektren

bleibt eine Oberfläche zurück, die die Oberflächenzustandsdichte einer Einkristall-Oberfläche sehr gut wiedergibt.

Abb. 3.4 zeigt dazu MIES-Spektren (a) und UPS-Spektren (b), in denen jeweils eine MgO(100)-Oberfläche, eine bis zur Sättigung oxidierte polykristalline Mg-Oberfläche, die ungeheizte gesättigte Mg-Oberfläche (jeweils die obersten Spektren aus Abb. 3.2) sowie die gesättigten Mg-Filme nach Heizen auf 800 K miteinander verglichen werden.

Mit Ausnahme der Emission langsamer Elektronen bei hohen Bindungsenergien sind die elektronischen Strukturen der geheizten Oberfläche, der

oxidierten polykristallinen Probe und des MgO(100)-Einkristalls sehr ähnlich. Dieses Experiment zeigt, dass die aus dem Restgas resultierenden Verschmutzungen, die während der Oxidation der Mg-Filme auftreten, auf die Oberfläche begrenzt und schwach gebunden sind.

Die von der Ionisation der O(2p)-Orbitale stammenden MIES- und UPS-Strukturen unterscheiden sich deutlich im Bereich höherer Bindungsenergien. MIES zeigt eine Intensität bei $E_B=5,6$ eV. UPS zeigt diese Intensität ebenfalls, jedoch wird sie begleitet von einer Schulter bei $E_B=8,3$ eV. Ursache für diese Unterschiede sind die unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen von HeI-Photonen und metastabilen He^{*}-Atomen. HeI-Photonen dringen in die Oberfläche ein und die ausgelösten Elektronen enthalten Informationen über die BDOS und die SDOS. Im Gegensatz dazu wechselwirken die He^{*}-Atome mit der Oberfläche im Abstand einiger 0,1 nm. Deshalb bildet MIES nicht direkt, wie in erster Näherung meist angenommen wird, die SDOS der Oberfläche ab. Beim AD-Prozess, der im Beispiel von Abb. 3.4 vorliegt, wird die auf das He(1s)-Orbital in einem Abstand von (0,3-0,4) nm vor der Oberfläche projizierte SDOS abgebildet [Ochs 96], die man als PDOS (Projected Density of States) bezeichnet. Es konnte auf der Basis von ab-initio Bandstrukturechnungen gezeigt werden, dass die PDOS der O(2p)-Orbitale, die auf die Ebene der He^{*}-Wechselwirkung vor die Oberfläche projiziert werden (typisch 0,3 nm), tatsächlich nur noch eine O(2p)-Struktur bei kleineren Bindungsenergien zeigen [Ochs 96].

Die beschriebenen experimentellen Resultate unterstützen ein Bild des Oxidationsmechanismus, das in Teilen der Literatur experimentell [Namba 81, Flod 82, Ghij 81, Hayd 81, Goon 02] und theoretisch [Bung 97] dargestellt wurde: die O₂-Moleküle, die auf die Oberfläche treffen, werden im ersten Schritt dissoziiert und die freien O-Atome werden unterhalb oder innerhalb der Toplage adsorbiert. Aus diesem Grund erscheint die O(2p)-Emission in UPS bereits deutlich bei 3 L, während sie in MIES deutlich erst bei 5 L erscheint. Die stabilsten Adsorptionsplätze haben dabei offenbar tetraedrale Symmetrie und es wird eine zusätzliche Lage zwischen Toplage

und 2. Lage gebildet, die die Oberflächengeometrie nicht besonders beeinflusst [Namba 81, Bung 97]. Im zweiten Schritt werden weitere O-Atome in der Toplage adsorbiert, so dass sich letztlich eine zweilagige MgO-Schicht ausbildet. Das wird bestätigt durch die XPS-Ergebnisse in Abb. 3.2 und die Ergebnisse von Fuggle [Fugg 77], die eine Schichtdicke der MgO-Lage von rund 0,7 nm ergaben. Die Beweglichkeit der gebundenen Sauerstoffatome einerseits und der Mg-Atome des unterliegenden Metalls andererseits ist bei Raumtemperatur offenbar sehr klein, so dass die zweilagige MgO-Schicht auf Magnesium stabil ist. Weitere O₂-Moleküle treffen wohl die Oberfläche,

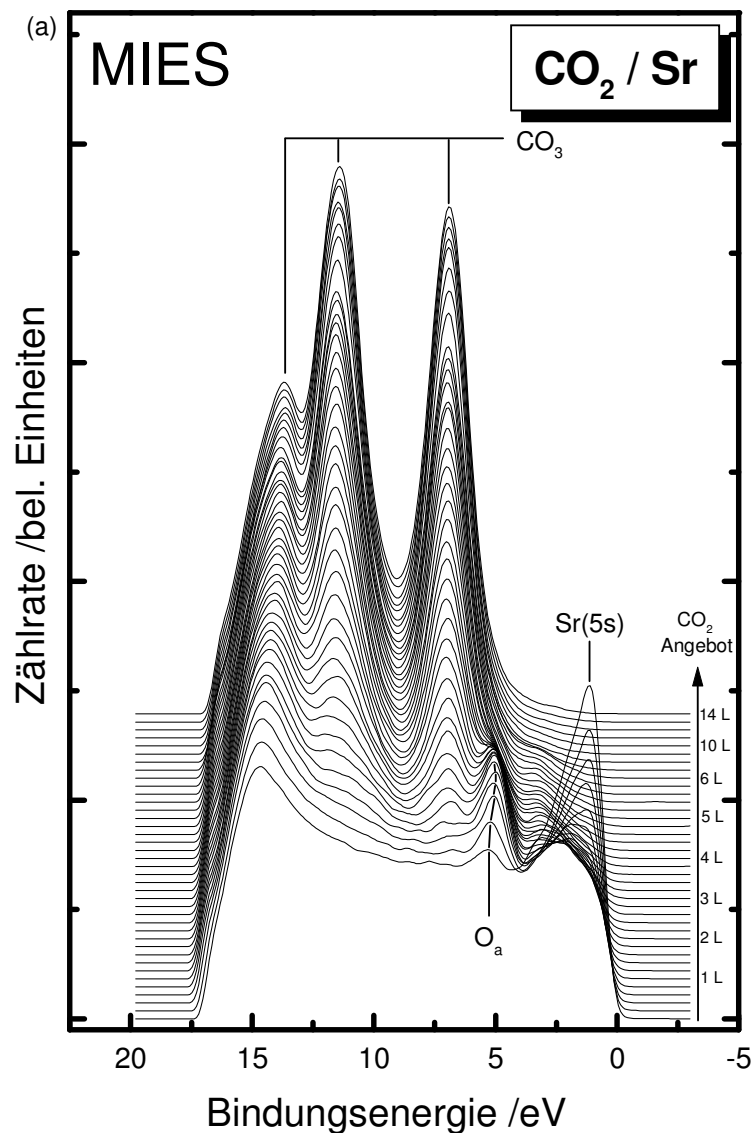


Abb. 3.5: Wechselwirkung von CO₂ mit Sr-Filmen: (a) MIES-Spektren

können aber wegen der fehlenden Ladungsdichte im Bereich der Fermikante (siehe z.B. Abb. 3.4) nicht mehr dissoziiert werden. Deshalb können nach Ausbildung der MgO-Schicht auch keine O-Atome mehr erzeugt werden und die MgO-Schichtdicke bleibt konstant.

3.3 Wechselwirkung von Sr mit CO₂

Sr-Filme können im UHV durch Aufdampfen von metallischem Sr auf verschiedene Substrate hergestellt werden. Bei den hier vorgestellten

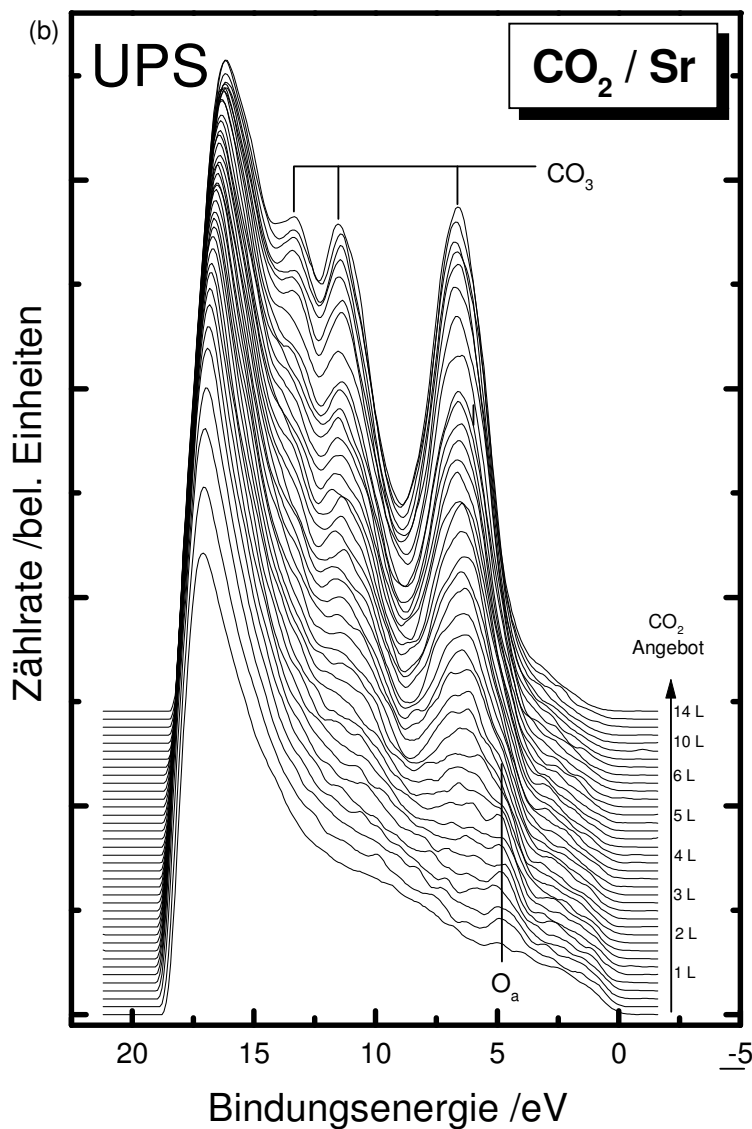


Abb. 3.5: Wechselwirkung von CO₂ mit Sr-Filmen: (b) UPS- Spektren

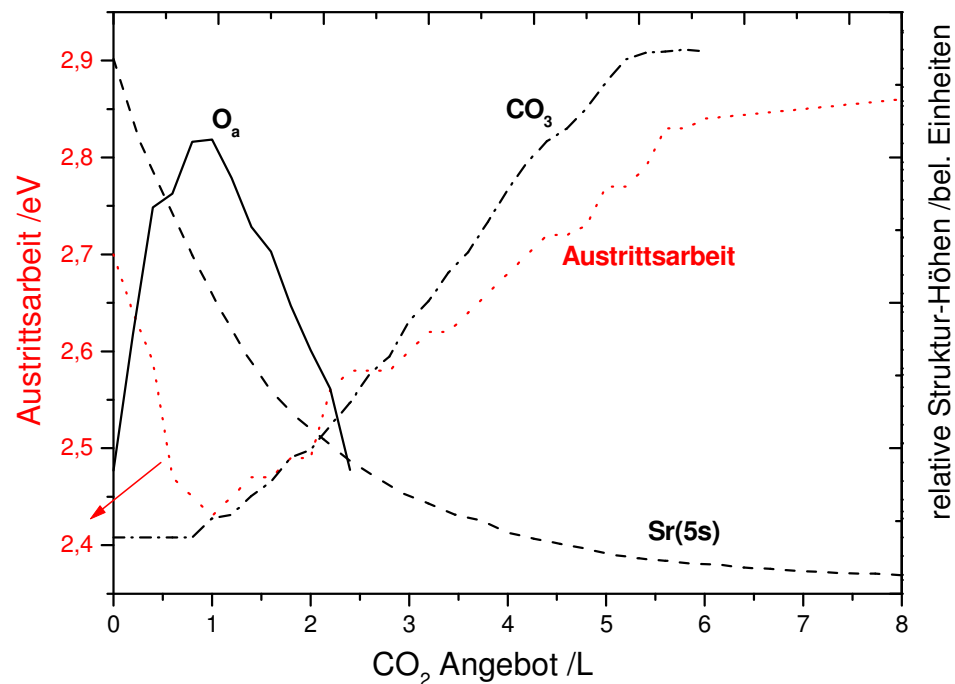


Abb. 3.6: *Sr(5s)-Emission (bei $E_B=1,4$ eV), MIES- O_a -Intensität, Austrittsarbeit und CO_2 -Intensität*

Ergebnissen wurde Sr auf Si(100) mit einem kommerziellen Verdampfer mit Schichtdicken von rund 4 nm aufgebracht. Si(100) ist wegen seiner leichten Verfügbarkeit und der einfachen Präparation als Substrat gut geeignet. Sr bildet auf solchen Substraten geschlossene metallische Filme. Mit dem unterliegenden Substrat wechselwirkt es bei Erhitzung unter Bildung einer Strontium-Silizid-Lage, die keinen Einfluss auf die Reaktion an den Sr-Oberflächen hat [Frer 02]. Details zur Präparation der Sr-Filme finden sich in [Maus 01, Frer 02].

Abb. 3.5 zeigt MIES- und UPS-Spektren, die während des CO_2 -Angebots an Sr-Filmen aufgezeichnet wurden. Das CO_2 -Angebot nimmt zwischen zwei Spektren bis zu 6 L jeweils um 0,2 L zu, danach bis zum Angebot von 14 L des obersten Spektrums jeweils um 1 L. Dabei bedeutet 1 L (1 L = 1 Langmuir) ein Angebot von 10^{-6} Torr s (siehe z.B. [Henz 94]). Die beiden Spektren wurden simultan aufgezeichnet, deshalb sind die Angebote jeweils dieselben. Die Austrittsarbeit der Sr-Oberfläche, die bei dieser Form der Auftragung an der Einsatzkante des jeweiligen Spektrums abgelesen werden

kann, beträgt 2,7 eV und ist höher als die Austrittsarbeit von 2,35 eV einer Sr(100)-Oberfläche [Ertl 85]. Bei diesen Austrittsarbeiten werden MIES-Spektren vom AD-Prozess dominiert, der AN-Prozess ist nicht möglich. Deshalb entspricht das unterste MIES-Spektrum in Abb. 3.5(a) im Wesentlichen der SDOS der Sr-Oberfläche.

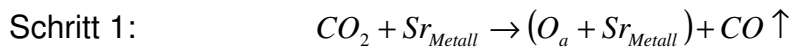
Die mit Sr(5s) bezeichnete Struktur bei einer Bindungsenergie (E_B) von 1,4 eV wird im Wesentlichen ebenfalls durch den AD-Prozess ausgelöst, weil bei einer Austrittsarbeit von 2,7 eV der AU-Prozess unwahrscheinlich ist. Auf Ca-Oberflächen wurde eine vergleichbare Intensität bei $E_B=1,2$ eV gefunden, die ebenfalls Folge von AD ist [Ochs 98a]. In UPS-Spektren mit Hel-Anregung findet man generell, im Gegensatz zu MIES, keine oder nur schwache Beiträge von s-Orbitalen, weil der Wechselwirkungsquerschnitt von Photonen mit einer Anregungsenergie von 21,2 eV mit s-Orbitalen sehr klein ist [Horn 89, Pric 77, Will 78].

Mit zunehmendem CO_2 -Angebot erscheint zunächst eine Struktur bei $E_B=5,0$ eV, die in Abb. 3.5 mit O_a bezeichnet wurde. Sie ist in MIES ausgeprägter als in UPS und ist Folge der Bindung eines Sauerstoffatoms in der metallischen Sr-Matrix. Weitergehende Untersuchungen dazu werden in Kapitel 3.4 vorgestellt. Bei Sättigung der Oberfläche werden die Spektren dominiert von einem Triplett bei den Bindungsenergien 6,9 eV, 11,45 eV und 13,3 eV. Sie gehören zu den Molekülorbitalen (MO) des CO_3^{2-} : $1a'_2$, $1e''$ und $4e'$ bei $E_B=6,9$ eV, $3e'$, $1a''_2$ bei $E_B=11,45$ eV und $4a'$ bei $E_B=13,3$ eV. Vergleichbare Strukturen wurden gefunden bei der Wechselwirkung von CO_2 mit Mg und Ca [Ochs 98a, Ochs 98b, Ochs 98c] und an CaCO_3 -Oberflächen [Tege 80]. Das Verschwinden der Emission zwischen Valenzbandoberkante und Fermikante ist das Zeichen für die Entwicklung des Isolators.

Zur besseren Übersicht wurden in Abb. 3.6 die Intensitäten der Sr(5s)-Emission, der MIES- O_a -Struktur und der CO_3 -Emission zusammen mit der Austrittsarbeit der Oberfläche als Funktion des CO_2 -Angebots bis 8 L aufgetragen. Die Austrittsarbeit sinkt von 2,7 eV ab auf ein Minimum von 2,4 eV bei einem CO_2 -Angebot von 1 L und steigt anschließend auf ihren Endwert von 3 eV, den sie bei einem Angebot von 14 L erreicht. Sr(5s)

nimmt kontinuierlich ab, während O_a ein Maximum bei 1 L erreicht und anschließend steil abfällt. Oberhalb von 3 L ist O_a nicht mehr sichtbar. Die CO_2 -Intensität steigt beginnend bei 1 L stark an und bleibt oberhalb von 5 L konstant.

Auf der Basis der oben dargestellten Messergebnisse ergibt sich das folgende Bild für die Wechselwirkung zwischen CO_2 und Sr, das zum ersten Mal von Campbell et al. für die Wechselwirkung von CO_2 mit Mg(0001)-Oberflächen vorgeschlagen wurde [Camp 86]. Im ersten Schritt ist die Wechselwirkung dissoziativ:



O_a repräsentiert Sauerstoffatome, die in der metallischen Sr-Matrix eingebunden sind. In diesem Schritt werden CO-Moleküle gebildet, die ohne weitere Wechselwirkung desorbiert werden. Dazu wurden hier nicht weiter dargestellte Experimente durchgeführt, die zeigten, dass CO weder mit reinem Sr-Filmen noch mit O_a auf Sr-Filmen reagiert. Wahrscheinlich werden die O_a nicht auf der Oberfläche sondern in ihr angelagert. Dafür spricht die anfänglich beobachtete deutliche Absenkung der Austrittsarbeit als Folge des abgesenkten Oberflächendipolmoments. Darüber hinaus wurde auch während der Oxidation von polykristallinen Mg-Filmen auch eine Anlagerung von Sauerstoffatomen innerhalb der obersten Atomlage gefunden [Schu 86, Hayd 81, Bung 97]. Erst im Maximum der O_a -Formation mit einsetzender CO_3 -Bildung beginnt die Austrittsarbeit zu steigen. Die Bildung der CO_3 -Komplexe geschieht anschließend im zweiten Schritt unter Verwendung der vorhandenen O_a :



Das Karbonat wird auf der Oberfläche als CO_3^{2-} gebildet. Es erfolgt ein Ladungstransfer von der Oberfläche zum zweifach negativ geladenen Karbonat hin, der für eine Austrittsarbeitserhöhung als Folge des Oberflächendipolmoments verantwortlich ist. Die CO_3 -Formation endet, wenn alle möglichen O_a -Adsorptionsplätze besetzt sind. Die MIES-Spektren zeigen dann eine vollständig mit Karbonaten besetzte Oberfläche. Wegen des

zugrunde liegenden Formationmechanismus und der Tatsache, dass die Anzahl der langsamen Elektronen im UPS-Spektrum nach der CO_2 -Sättigung noch vergleichbar hoch ist mit der des reinen Sr-Films kann man schließen, dass lediglich eine CO_3 -Monolage gebildet wird. Diese Schicht ist über lange Zeit stabil, wie eigene hier nicht weiter beschriebene Messungen zeigten.

Weitergehende Informationen zur Wechselwirkung von Sr mit CO_2 finden sich in [Maus 01]. Die CO_3 -Formation auf Mg- und Ca-Filmen wurde ebenfalls bereits ausführlich beschrieben [Ochs 98a, Ochs 98b, Ochs 98c]. Weitergehende allgemeinere Informationen zur Wechselwirkung von CO_2 mit

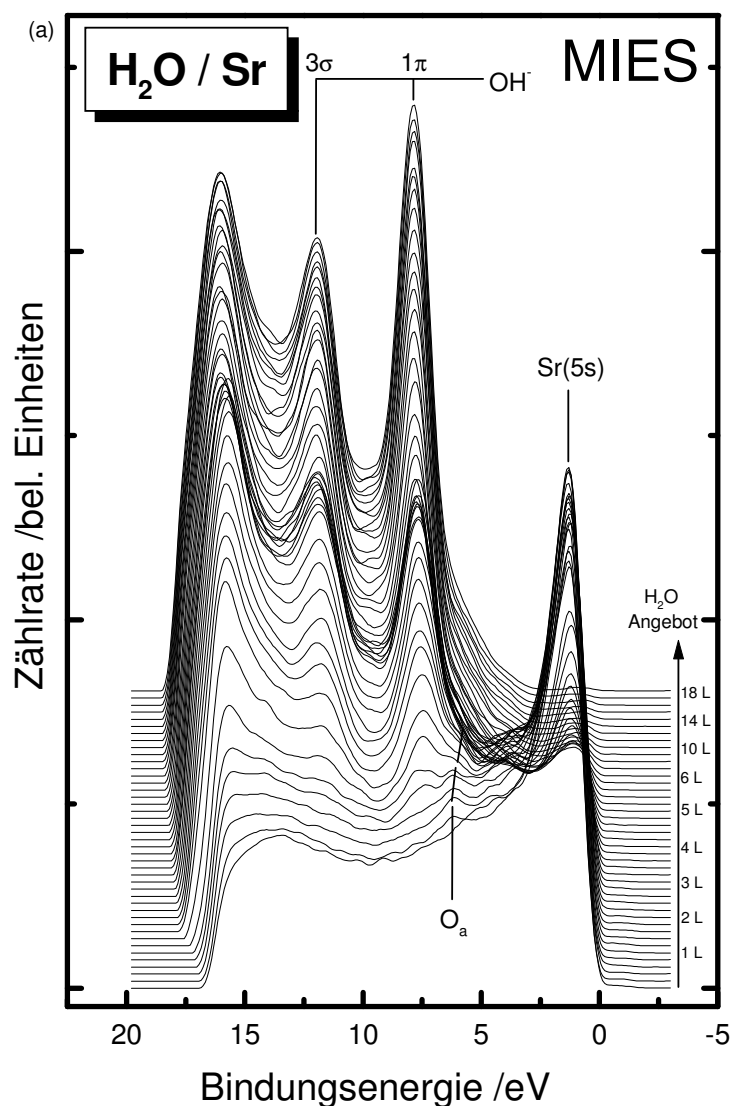


Abb. 3.7: Wechselwirkung von H_2O mit Sr-Filmen: (a) MIES-Spektren

anderen Oberflächen finden sich in zwei Übersichts-Artikeln [Soly 91, Freu 96].

3.4 Wechselwirkung von Sr mit H₂O

Abb. 3.7 zeigt MIES-Spektren (a) und UPS-Spektren (b), die während des H₂O-Angebots an Sr-Filmen aufgezeichnet wurden. Die Sr-Filme wurden wie oben in Kap. 3.3 beschrieben, präpariert. Das H₂O-Angebot nimmt um jeweils 0,2 L bis zu einem Angebot von 10 L zu, danach bis zum Angebot von 18 L um je 1 L. Das unterste Spektrum entspricht dem reinen Sr und

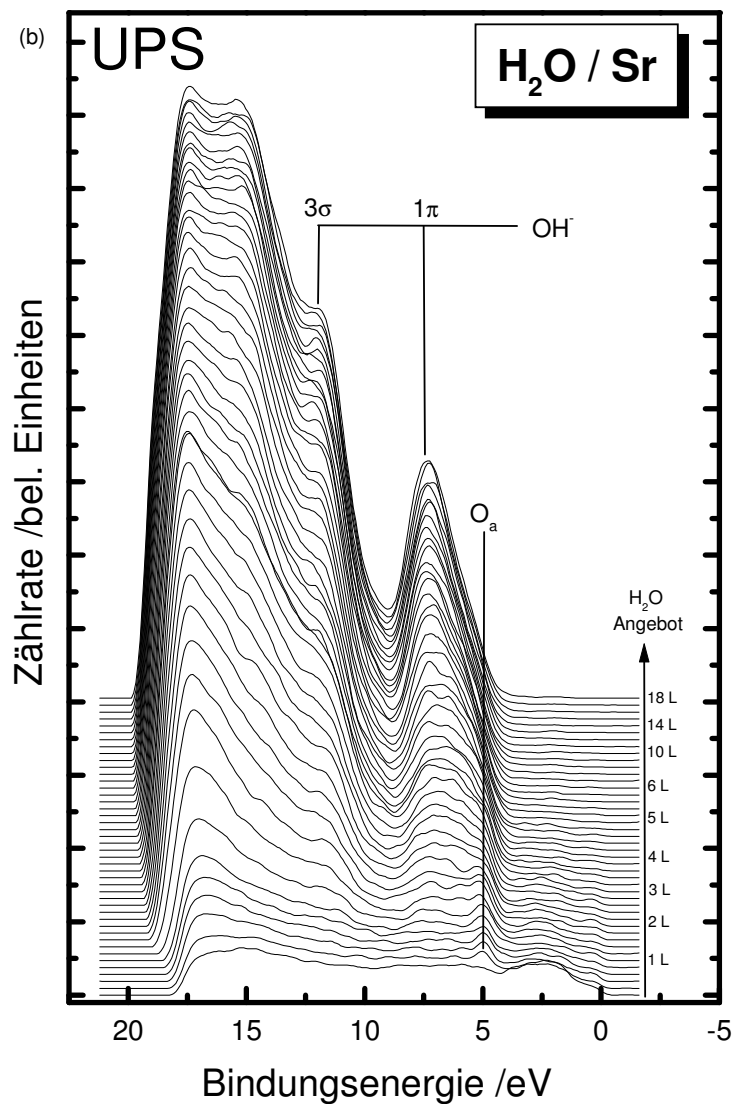


Abb. 3.7: Wechselwirkung von H₂O mit Sr-Filmen: (b) UPS- Spektren

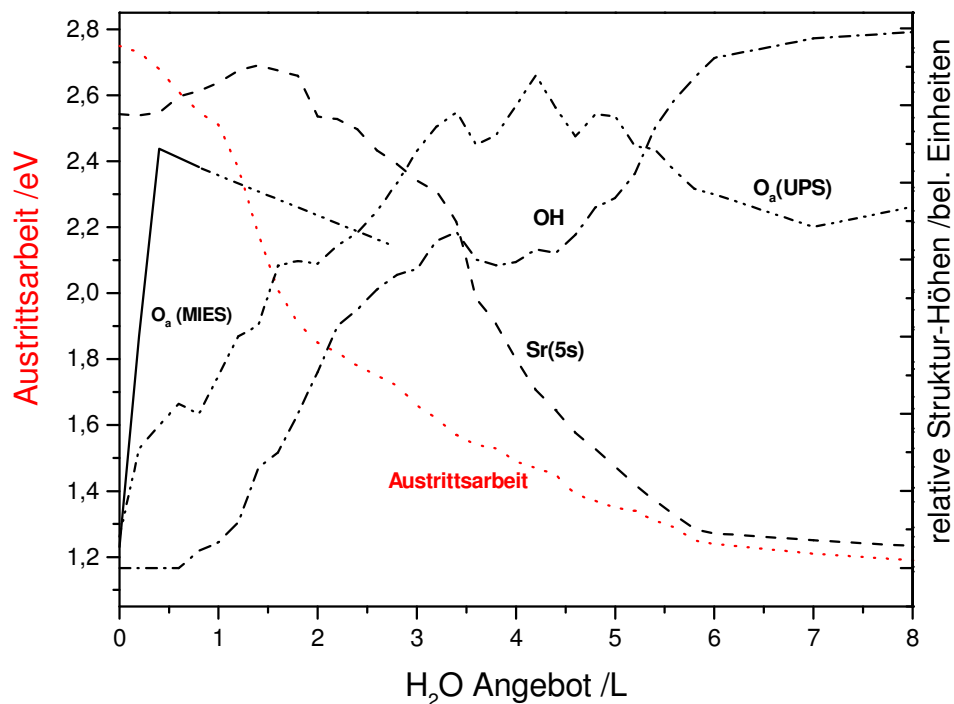


Abb. 3.8: $Sr(5s)$ -Emission (bei $E_B=1,4$ eV), O_a -Intensität für MIES und UPS, Austrittsarbeit und H_2O -Intensität bei $E_B=7.9$ eV

wurde bereits diskutiert.

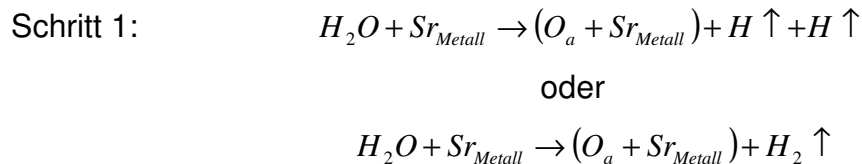
Mit zunehmendem Angebot erscheint, analog zum CO_2 -Angebot, zunächst wieder O_a bei einer Bindungsenergie von 5,0 eV, das zu einem in der Sr-Matrix gebundenen Sauerstoffatom gehört. Im Gegensatz zur Wechselwirkung mit CO_2 ist O_a mit UPS sehr lange sichtbar. Bei weiter zunehmendem Angebot wachsen bei $E_B=7,9$ eV und $E_B=11,8$ eV zwei Strukturen heraus. Diese folgen aus der Ionisation von molekularen Orbitalen, die zu OH^- gehören: 1π bei $E_B=7,9$ eV und 3σ bei $E_B=11,8$ eV. Vergleichbare Strukturen wurden auf Metallen und Isolatoren gefunden [Thiel 87, Güns 00, Tole 01]. Sie gehören insbesondere nicht zum molekularen Wasser, das eine Triplett-Struktur bilden würde [Thiel 87].

Abb. 3.8 zeigt die $Sr(5s)$ -Emission, die O_a für MIES und UPS, die Austrittsarbeit und die $OH\ 1\pi$ -Emission (bei $E_B=7,9$ eV) aufgetragen als Funktion des Wasserangebots bis zu einem Angebot von 8 L. Die Austrittsarbeit nimmt kontinuierlich ab und erreicht ihren Endwert von 1,2 eV bei ungefähr 7 L. Sie bildet kein Minimum aus. Im Gegensatz zu CO_2 ver-

schwindet O_a (MIES) mit zunehmendem H_2O -Angebot weniger schnell; O_a (UPS) kann sogar bis 8 L deutlich erkannt werden und verschwindet auch darüber hinaus nicht. Die Formation von OH beginnt verzögert erst bei rund 0,7 L und ist oberhalb von 7 L H_2O -Angebot gesättigt.

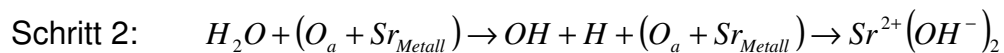
Das im Folgenden vorgestellte Modell zur Wechselwirkung von H_2O mit Sr-Filmen basiert auf publizierten Resultaten zur Wechselwirkung von Wasser mit Mg- bzw. BaO-Oberflächen [Fugg 75, Muel 88].

Auf reinen Sr-Oberflächen dissoziiert das Wasser vollständig und führt zur beobachteten Formation von O_a . Diese Formation konsumiert Sr(5s)-Elektronen wie aus der Abnahme der 5s-Dichte mit zunehmendem H_2O -Angebot ersichtlich ist.



Weitergehende, hier nicht dargestellte, Untersuchungen haben gezeigt, dass weder Sr- noch SrO-Oberflächen mit Wasserstoff wechselwirken. Die mögliche Rekombination der bei der Dissoziation entstandenen H-Atome auf den Oberflächen wurde nicht weiter untersucht, da in beiden Fällen die wasserstoffhaltigen Reaktionsprodukte desorbiert werden und deshalb für die Eigenschaften der Oberfläche nicht relevant sind.

In der Nähe adsorbierter O_a -Spezies ist die elektronische Zustandsdichte unterhalb der Fermikante (E_F) reduziert, so dass dort eine vollständige Dissoziation weiterer ankommender H_2O -Moleküle offenbar mit zunehmendem Angebot unwahrscheinlicher wird. Es ist jedoch die Abspaltung eines H-Atoms möglich:



In diesem Schritt werden die vorhandenen O_a zum Teil wiederum konsumiert, was den Abfall der O_a (UPS)-Emission mit zunehmender OH-Bildung im Bereich oberhalb von 4 L erklärt. O_a (MIES) ist wegen der geometrischen Abschirmung der in der Sr-Matrix befindlichen Sauer-

stoffatome durch die OH-Moleküle weniger gut sichtbar. Auch hier zeigt der Vergleich von MIES- und UPS-Resultaten, dass die OH-Bildung auf die oberste Lage beschränkt bleibt, aber diese im Wesentlichen vollständig bedeckt.

Weitergehende Informationen zur Wechselwirkung von Sr-Filmen mit Wasser finden sich in [Maus 01]. Eine ausführliche Übersicht zur Wechselwirkung von H_2O mit vielen anderen Festkörperoberflächen findet sich in [Thiel 87].

3.5 Wechselwirkung von reaktiven Gasen mit SrO

Die Herstellung und Analyse von stöchiometrischen Metalloxiden ist von Bedeutung für das Verständnis der Wechselwirkungsprozesse zwischen reaktiven Gasen und Metalloberflächen, weil dabei in der Regel oxidische Anteile gebildet werden. Das wurde in 3.2, 3.3 und 3.4 am Beispiel der Wechselwirkung von Mg bzw. Sr mit reaktiven Gasen bereits demonstriert. Die Wechselwirkung von gesättigten Metalloxiden ist ebenfalls von großer Anwendungsrelevanz, weil die Korrosion technischer Werkstoffe beispielsweise immer an solchen Metalloxiden stattfindet. Prinzipiell stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung, Oxid-Filme auf Trägersubstraten herzustellen:

- Oxidation eines vorher aufgetragenen Metallfilms
- Alternierende Angebote von Metall und Sauerstoff
- Gleichzeitiges Angebot von Metall und Sauerstoff

Die saubersten Erdalkalioxide, das heißt, möglichst stöchiometrische Schichten, deren elektronische Struktur (BDOS und SDOS) der des jeweiligen Festkörperoxids entsprechen, lassen sich über die letzt genannte Methode herstellen [Ochs 98, Stra 00].

Abb. 3.9 zeigt MIES- und UPS-Spektren eines SrO-Films, der durch gleichzeitiges Angebot von Sr und Sauerstoff bei rund 800 K hergestellt wurde. Eine quantitative XPS-Analyse (hier nicht gezeigt) ergab ein Verhältnis von Sr und O von 1:1, was der Stöchiometrie des SrO entspricht.

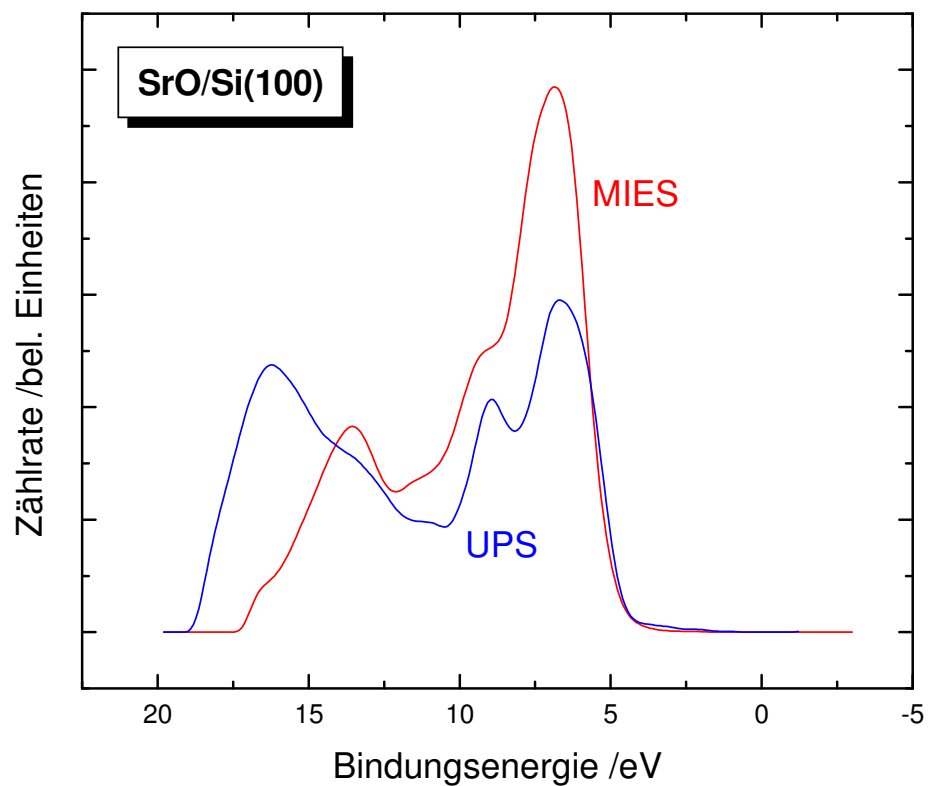


Abb. 3.9: MIES- und UPS-Spektrum eines stöchiometrischen SrO-Films auf Si(100)

Die Dicke des Films konnte mit XPS zu rund 4 nm bestimmt werden, so dass Beiträge des unterliegenden Si(100) keine Rolle spielen. Die Spektren werden dominiert von einer starken Emission bei $E_B=6,7$ eV mit einer Schulter bei $E_B=8,9$ eV. Die Spektren stimmen strukturell gut mit den jeweiligen MIES- und UPS-Spektren für MgO und CaO überein, obwohl die absolute Lage der Strukturen jeweils unterschiedlich ist [Ochs 98]. Das UPS-Spektrum stimmt ebenfalls gut überein mit einer berechneten DOS für SrO [Goni 95]. Deshalb kann man davon ausgehen, dass eine wie oben beschriebene SrO-Schicht die gleichen elektronischen Eigenschaften aufweist wie ein entsprechender Einkristall, der jedoch wegen der üblicherweise auftretenden Aufladungserscheinungen nur sehr schwierig zu untersuchen wäre.

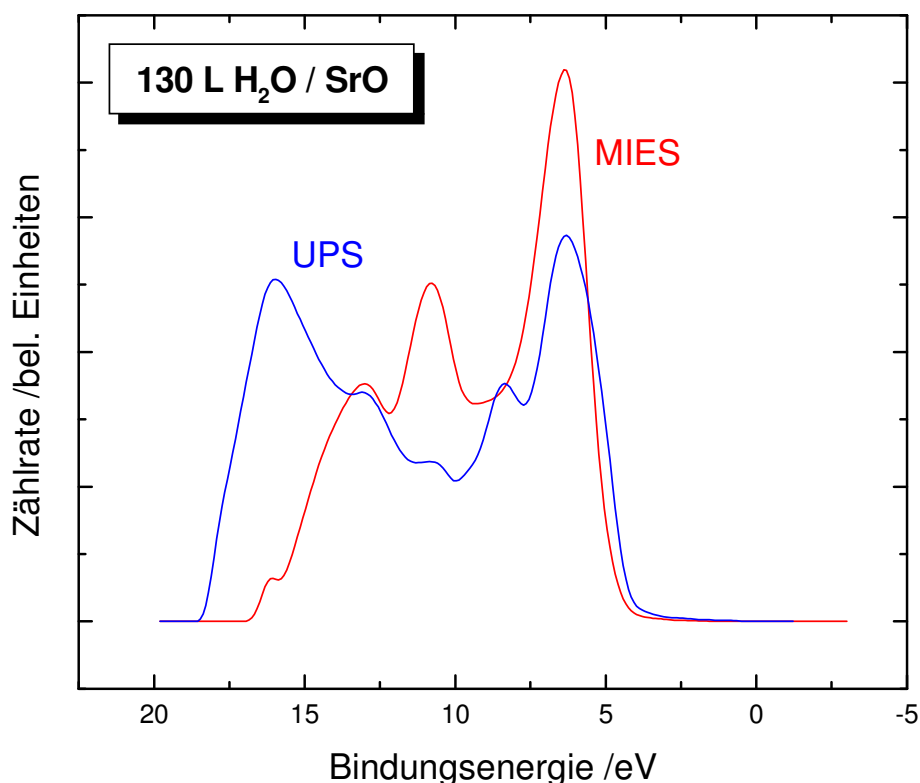


Abb. 3.10: MIES- und UPS-Spektrum des SrO-Films nach einem Angebot von 130 L H_2O

Weitergehende Untersuchungen zur Wechselwirkung von SrO mit reaktiven Gasen haben gezeigt, dass SrO nicht mit CO, CO₂, H₂ und O₂ bei Angeboten von jeweils bis zu 600 L reagiert. Es wurde jedoch eine Reaktion mit Wasser gefunden. Abb. 3.10 zeigt die MIES- und UPS-Spektren des SrO-Films nach einem Angebot von 130 L H₂O. Mit MIES ist die Bildung von zwei Strukturen bei Bindungsenergien von $E_B=6,3$ eV und 10,8 eV deutlich zu sehen. Sie stammen aus der Ionisation der 1π - und 3σ -Orbitale von OH-Komplexen, wie sie in Kap. 3.3 beschrieben wurde. Ihr relativer Abstand zueinander ist vergleichbar zum Sr(OH)₂. Die Lage der Strukturen ist jedoch wegen der unterschiedlichen Umgebungen verschoben. UPS zeigt im Gegensatz zu MIES nur eine sehr schwache Ausbildung von OH.

Das Verhältnis der Höhen der MIES-Strukturen aus der 1π -Ionisation (bei $E_B=6,3$ eV) und 3σ (bei $E_B=10,8$ eV) beträgt bei der vollständig mit Sr(OH)₂

bedeckten Oberfläche 3,0 (siehe Kap. 3.4, Abb. 3.8(a)). Bei der H₂O-Adsorption an SrO beträgt das Verhältnis jedoch 3,7 (ermittelt aus Abb. 3.10). Das bedeutet, dass die Struktur bei $E_B=6,3$ eV teilweise noch Beiträge aus der Ionisation der SrO O2p-Orbitale enthält. Daraus folgt, dass der H₂O-gesättigte SrO-Film nur teilweise mit OH-Gruppen besetzt ist. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, dass UPS nur sehr schwache OH-Beiträge zeigt. Wahrscheinlich findet die Anlagerung nur an Defekten wie z.B. Stufen statt. Für SrTiO₃(100)-1×1-Oberflächen wurde ein vergleichbares Ergebnis gefunden: die ungestörte, defektfreie Oberfläche wechselwirkt nicht mit Wasser und ist auch inert gegen weitere reaktive Gase. Die durch Ionenbeschuss vorgeschädigte Oberfläche dagegen adsorbiert Wasser an ihren Defekten, wobei dort jedoch die Adsorption nicht-dissoziativ zu sein scheint [Webb 81, Lopez 01].

3.6 Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von Gasen mit metallischen oder nicht-metallischen Oberflächen wurde am Beispiel von Mg, Sr und SrO untersucht. Mg wird in Zukunft eine wesentliche Rolle im Leichtbau von z.B. Fahrzeugen erlangen, so dass das gründliche Verständnis von Oxidations- und Korrosionsvorgängen sehr wichtig werden wird. Sr-Lagen und SrO-Schichten werden in Zukunft eine wichtige Rolle bei der Herstellung von isolierenden Schichten in Feldeffekt-Transistoren auf modernen Halbleiter-Bauelementen spielen. Das Verständnis der Wechselwirkung von Sr-Filmen mit Sauerstoff ist wichtig für die Entwicklung von möglichst dünnen, aber dennoch geschlossenen isolierenden SrO-Filmen.

SrO-Filme können durch gleichzeitiges Angebot von Sr in einer adäquaten Sauerstoffatmosphäre auf einen Träger, hier Si(100), stöchiometrisch aufgebracht werden. Solche Filme weisen die gleichen Oberflächenzustandsdichten auf wie vergleichbare Einkristalle und können deshalb als Modelle für einkristallines SrO benutzt werden.

Die Ausbildung einer Karbonat-Schicht auf metallischem Sr ist ein Zweistufenprozess, bei dem zunächst als Folge der Dissoziation des CO_2 -Moleküls durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche ein Sr-O-Komplex gebildet wird. Erst im zweiten Schritt wird dann mit diesem gebildeten Sr-O das Karbonat gebildet. Bei der Wechselwirkung von Sr mit Wasser findet ebenfalls ein Zweistufenprozess statt. Die die Oberfläche erreichenden Wassermoleküle werden an der metallischen Oberfläche vollständig dissoziiert. Mit dem frei werdenden Sauerstoffatom wird ebenfalls ein Sr-O-Komplex gebildet, das jedoch hier nicht zur Bindung des OH beiträgt. In der Nähe von Sauerstoffmolekülen auf der Oberfläche ist die Ladungsdichte so weit reduziert, dass die vollständige Dissoziation des Wassers nicht mehr möglich ist. Deshalb gibt es lediglich eine Teildissoziation, aus der die adsorbierten OH-Moleküle stammen. SrO ist nicht reaktiv und wechselwirkt nur mit Wasser unter Bildung von OH-Gruppen. Diese werden wahrscheinlich lediglich an Defekten adsorbiert.

Der Einsatz metastabiler Edelgastatome in der Methode MIES liefert bei den in diesem Kapitel dargestellten Prozessen in Kombination mit UPS die entscheidenden Informationen zum Verständnis dieser Prozesse. Dazu tragen insbesondere die verschiedenen Informationstiefen der Methoden bei. Informationen über die Kinetik der Reaktionen können mit diesen Methoden jedoch nicht erlangt werden.

Die beobachtete Limitierung der Oxidschichten auf lediglich wenige Monolagen lässt sich mit den gängigen Modellen, insbesondere dem von Cabrera & Mott, zum Wachstum von Oxidschichten auf Metallen, nicht in Einklang bringen. Diese Problematik wird in Kap. 4.4 nochmals aufgegriffen und im Anhang, in Kap. 9.2, am Beispiel der Wechselwirkung von Sauerstoffmolekülen mit Metalloberflächen diskutiert.

4. MgO-Schutzschichten auf Magnesium-Silizid-Oberflächen

4.1 Motivation und Grundlagen

Die Untersuchung von Siliziden und deren Anwendungen hat im letzten Jahrzehnt stark zugenommen. Ursache hierfür ist die Bedeutung von Si und Si-Metall-Kontakten in der Entwicklung und der Produktion elektronischer Bauteile. Insbesondere im Bereich der Entwicklung von Bauelementen auf der Basis von Hochtemperatur-Supraleitern spielen die heterogenen Grenzflächen zwischen Isolatoren und den Supraleitern eine wichtige Rolle [Shik 92]. Als Zwischenschichten im System Silizium/Isolator/Hochtemperatur-supraleiter scheiden SiO₂-Schichten als Isolatoren aus, da zu ihrer Erzeugung hohe Temperaturen benötigt werden, die die supraleitenden Eigenschaften zerstören. Es wird jedoch erwartet, dass MgO als Isolatorschicht eingesetzt werden kann [Shik 92]. Der Übergang vom Silizium des Halbleiterelements zum Isolator ist jedoch noch nicht optimiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zum Einsatz von Mg₂Si-Oxiden repräsentieren dazu einen vielversprechenden Ansatz.

Die meisten der metallischen Elemente des Periodensystems bilden schon bei Raumtemperatur Silizide, weil die freie Bildungsenthalpie der Silizidformation in der Größenordnung der Aktivierungsenergie zur Diffusion der Metallatome im Silizium liegt [Cala 85a]. Daraus ergibt sich eine Vielzahl von neuen elektronischen Materialien mit neuen Eigenschaftskombinationen, die auch interessante fundamentale Aspekte aufweisen. Ein typisches Beispiel für eine solche fundamentale Größe ist die Schottky-Barriere, die an Halbleiter-Metall-Kontakten generell gebildet wird. Eine niedrige Schottky-Barriere ist das Ziel in der Fertigung elektronischer Komponenten, damit der Ladungsträgerfluss möglichst wenig gestört wird. Silizium-Übergangsmetall-Kontakte zeichnen sich durch sehr geringe Schottky-Barrieren aus, die zwischen 0,4 eV und 0,93 eV liegen [Cala 85, Read 92a].

Die meisten Silizide sind Leiter, die am häufigsten untersuchten Silizide sind NiSi₂, CoSi₂ und WSi₂. Es wurden bisher lediglich drei halbleitende

Silizide gefunden:
 OsSi_2 , CrSi_2 und
 Mg_2Si . Eisen-Silizid
 bildet eine Ausnahme:
 Im Bereich unterhalb
 von 1240 K kristallisiert
 FeSi_2 ($\beta\text{-FeSi}_2$) in einer
 orthorhombischen
 CaF_2 -Struktur und ist

halbleitend mit einer indirekten Bandlücke von 0,85 eV. Oberhalb von 1240 K
 bis 1496 K bildet sich ein tetragonales Fluorit-Gitter aus und das $\alpha\text{-FeSi}_2$ ist
 leitend [Chri 90a]. In Abhängigkeit von der Temperatur können Silizide in
 verschiedenen Stöchiometrien beobachtet werden. Herausragendes Beispiel
 sind die Nickel-Silizide, die stabil als Ni_3Si , Ni_5Si_2 , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , Ni_2Si_3 , NiSi
 oder NiSi_2 auftreten.

Magnesium-Silizid tritt lediglich in einer einzigen stöchiometrischen
 Zusammensetzung als Mg_2Si auf. Abb. 4.1 zeigt die CaF_2 -Struktur von Mg_2Si
 (rechts) und die Projektion dieser Struktur auf eine (100)-Fläche. Die Größe
 der Einheitszelle beträgt 6,39 Å. Mg_2Si ist ein Halbleiter mit einer direkten
 Bandlücke von 2,17 eV und einer indirekten Bandlücke von 0,6 eV
 [Wigr 93a]. Die meisten der bisher publizierten Untersuchungen zu Mg_2Si
 beschäftigen sich mit der geometrischen und der elektronischen Struktur von
 Mg_2Si -Submonolagen auf Si(111) [Vand 90a, Quin 91a, Bevo 83a] und auf
 Si(100) [Buur 94a]. Epitaktisches Wachstum von dünnen Mg_2Si (111)-
 Schichten (einige Monolagen) wurde auf Si(111) gefunden [Wigr 93a]. Die Si-
 Atome in der (111)-Ebene von Mg_2Si sind in einer hexagonalen Struktur
 angeordnet, die nur ungefähr 2% größer ist als $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ der Gitterkonstante von
 Si(111). Auf Si(100) wurde kein epitaktisches Wachstum gefunden.

Die Oxidation von Siliziden ist von technologischem Interesse für mikro-
 elektronische Bauteile. Es wird erwartet, dass oxidierte Silizide als
 isolierende Schichten auf halbleitenden Substraten eingesetzt werden
 können. Darüber hinaus ist das Studium der Wechselwirkung von neuen

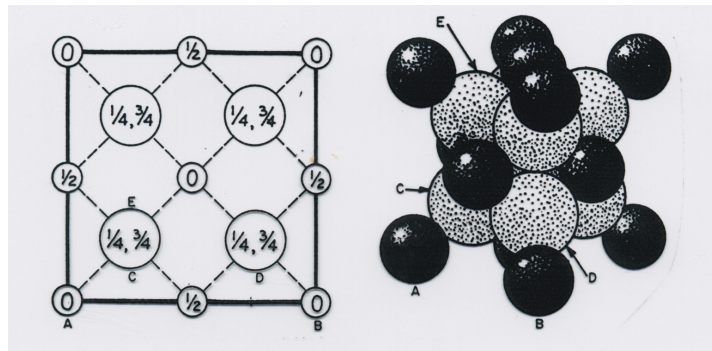


Abb. 4.1: Kristallstruktur von Mg_2Si (aus [Wyck 65])
 (schwarz – Mg; grau – Si)

Materialien mit Sauerstoff und anderen Gasen generell von fundamentalem Interesse für das Verständnis von Sorptionsprozessen.

Bei der Oxidation von Edelmetall-Siliziden wird ausschließlich Silizium-Oxid gebildet, weil die freie Bildungsenthalpie der SiO_x -Formation wesentlich höher ist als die der Bildung von Edelmetall-Siliziden [Cros 85a]. Auf dem metallreichen Pt_2Si wird beispielsweise bei Raumtemperatur die SiO_2 -Bildung beobachtet, während auf dem metallarmen PtSi_2 die Suboxide $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ und $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$ beobachtet werden [Cros 85a]. Bei Übergangsmetallen, deren freie Bildungsenthalpie für die Oxidation jeweils höher ist als bei Edelmetallen, beobachtet man Mischungen von SiO_2 und Metalloxiden.

Darüber hinausgehende Arbeiten zur Bildung von nicht-epitaktischen Mg_2Si auf Si(111) sowie der Oxidation dieser Mg_2Si -Schichten wurden bis zu der hier vorgestellten Untersuchung nicht publiziert.

4.2 Reine Mg_2Si -Schichten auf Si(111)

Die Si(111)-Proben wurden aus einem kommerziellen Si-Wafer gewonnen, der mit As dotiert ist und einen spezifischen Widerstand von $0,005 \, \Omega\text{m}$ aufweist. Die Reinigung der Si(111)-Proben erfolgt im UHV durch 4-5 Heizzyklen von jeweils 5 s bei 1600 K, denen eine langsame Abkühlung auf Raumtemperatur innerhalb von 10 min folgt. Die Prozedur ist im Detail bereits beschrieben [Brau 98a]. Wegen der hohen Temperaturstabilität des Silizids ist eine Reinigung der Probe nach erfolgtem Experiment nicht möglich. Deshalb muss für jeden neuen experimentellen Zyklus jeweils eine neue Probe eingeschleust und wie oben beschrieben präpariert werden.

Dicke Mg_2Si -Schichten werden durch ein Mg-Angebot von 4 Monolagen/min auf die Si(111)-Oberfläche hergestellt, die während des Angebots auf 570 K geheizt wird. Nach 10 min entsteht auf diese Weise eine Mg_2Si -Schicht mit einer Dicke von $(10 \pm 1) \text{ nm}$, das entspricht ca. 16 Monolagen (ML). Die Dicke kann mit XPS-Untersuchungen bestimmt werden. LEED-Untersuchungen zeigten keinerlei Reflexe sondern nur diffuse Streuung, was bedeutet, dass die erzeugte Schicht nicht-epitaktisch ist.

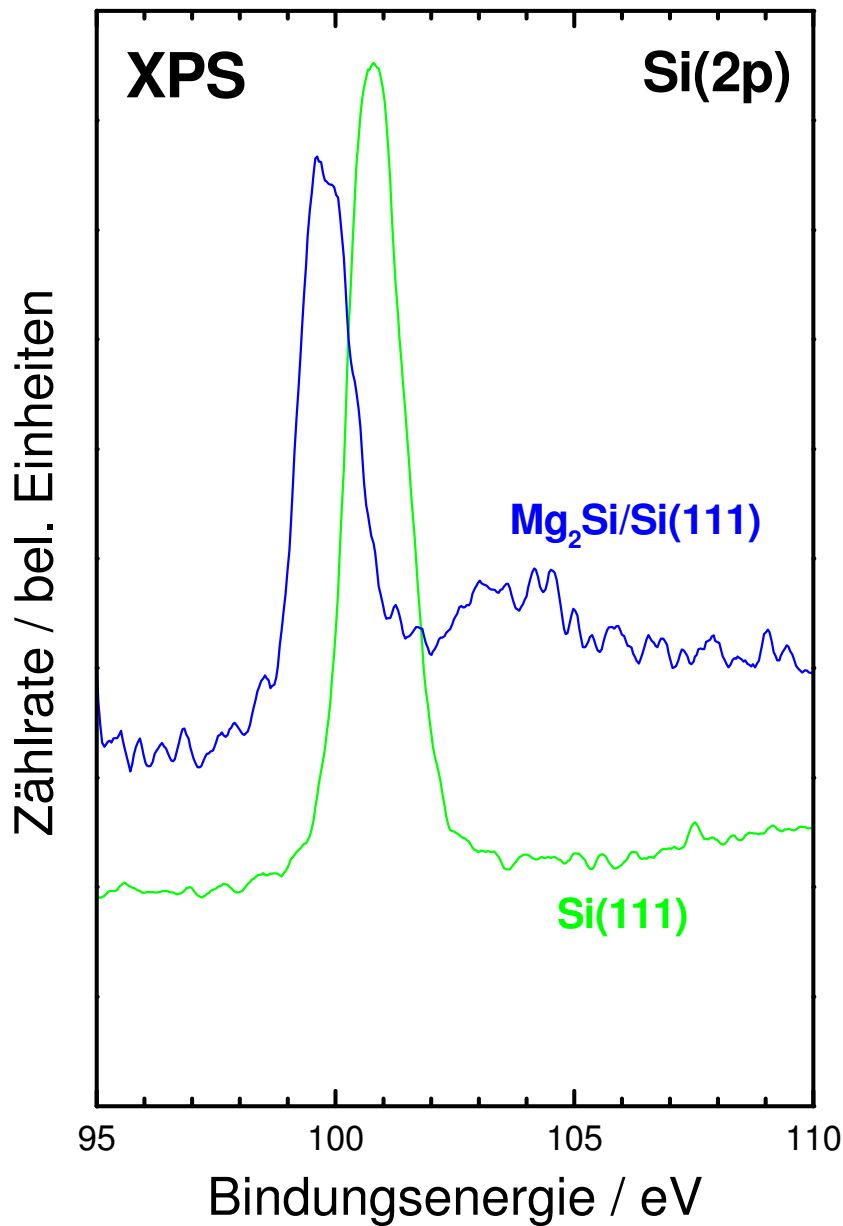


Abb. 4.2: XPS-Spektren von reinem Si(111) und einer 10 nm Mg₂Si-Schicht (aus [Brau 98])
(a) Si(2p)

Templateverfahren (d.h. wiederholtes Angebot von mehreren 10 ML Mg und anschließendes Heizen) führten nicht zur Bildung von Mg₂Si-Schichten auf Si(111), die dicker als 2 ML wären [Wigr 93a], was von van Buuren et al für Si(100) ebenfalls gefunden wurde [Buur 94a]. Beim Templateverfahren wird das Adsorbat, hier Mg, jeweils bei Raumtemperatur angeboten. Die Haftwahrscheinlichkeit für Mg-Atome auf Mg₂Si-Oberflächen ist zwar hoch, aber die Diffusionswahrscheinlichkeit der adsorbierten Mg-Atome durch die

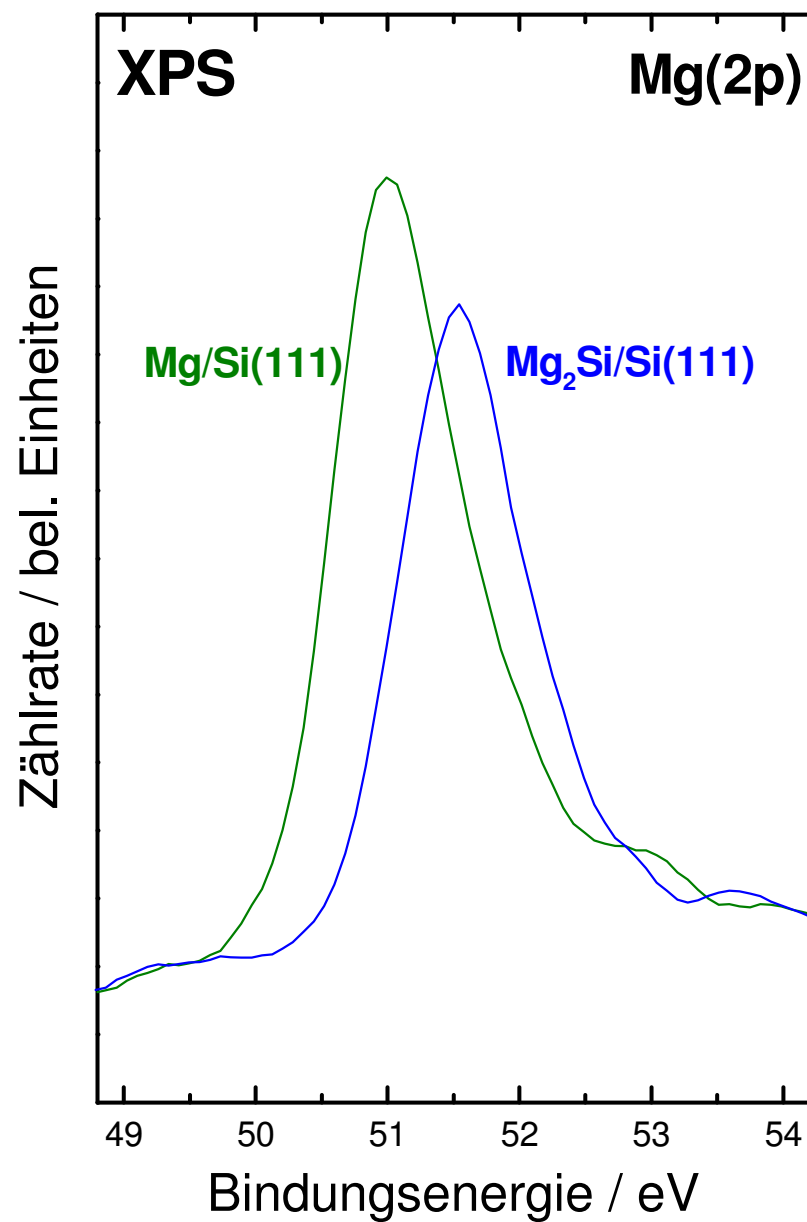


Abb. 4.2: XPS-Spektren von reinem Mg und einer 10 nm Mg₂Si-Schicht (aus [Brau 98])
(b) Mg(2p)

Mg₂Si-Schicht ist sehr klein. Deshalb werden die Mg₂Si-Schichten bei Raumtemperatur nicht dicker. Erhöht man nun im zweiten Schritt des Templateverfahrens die Temperatur auf 570 K, so steigt zwar die Diffusionswahrscheinlichkeit deutlich an, aber die Mg-Desorptionsrate nimmt noch stärker zu, so dass die nicht gebundenen Mg-Atome sehr schnell wieder desorbiert werden. Erst das oben beschriebene und hier angewendete

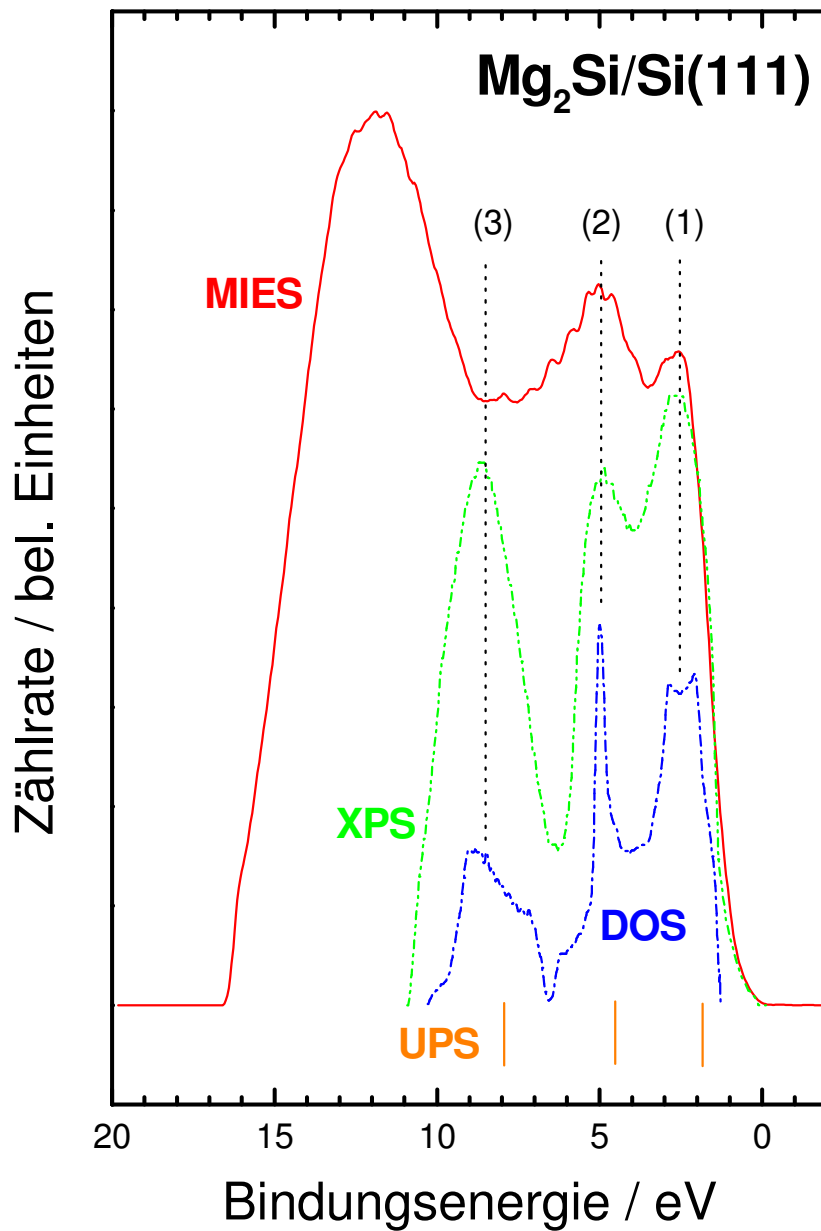


Abb. 4.3: MIES-Spektrum eines Mg₂Si-Films (aus Brau 98]) verglichen mit einer berechneten DOS, einem XPS-Valenzbandspektrum (beides aus [Teje 76a]) und UPS-Daten (aus [Wigr 93a])

Verfahren, bei dem Mg bei hohen Temperaturen angeboten wird, ermöglicht die Bildung von dickeren Silizidschichten.

Abb. 4.2(a) zeigt XPS-Spektren des reinen Si(111) und des Mg₂Si-Films aus dem Bereich der Si(2p)-Emission im Vergleich. Die Si(2p)-Intensität des reinen Si(111) liegt bei einer Bindungsenergie von $E_B=100,8$ eV, während die

des Si(2p) des Mg_2Si -Films bei 99,7 eV gefunden wird. Eine solche Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien hin ist in der Regel Folge eines Ladungstransfers, der in diesem Fall vom Mg zum Si stattfindet [Wigr 93a]. Es wurde bereits 1976 von Tejeda et al. gefunden, dass die Bindung im Mg_2Si kovalent mit ionischen Anteilen ist, was die beobachtete Verschiebung zwanglos erklärt [Teje 76a].

Abb. 4.2(b) zeigt das XPS-Spektrum des Mg_2Si -Films im Vergleich mit dem eines dicken (ca. 2 nm) Mg-Films. Der Mg(2p) des reinen Films wird bei einer Bindungsenergie von $E_B=51$ eV gefunden, während der des Mg_2Si -Films bei $E_B=51,6$ eV gefunden wird. Diese positive Verschiebung ist das Analogon zum negativen Shift des Si(2p) als Folge des Ladungstransfers vom Mg zu Si. Analoge Verschiebungen der Bindungsenergien innerer Orbitale wurden für epitaktisches Mg_2Si auf Si(111) [Wigr 93a] und nicht-epitaktische Mg_2Si -Schichten auf Si(100) [Buur 94a] gefunden. Es kann deshalb angenommen werden, dass die hier erzeugten dicken Schichten aus stöchiometrischem Mg_2Si bestehen.

Abb. 4.3 zeigt ein MIES-Spektrum einer wie beschrieben präparierten dicken, nicht-epitaktischen Mg_2Si -Schicht auf Si(111) zusammen mit der von Tejeda et al. berechneten elektronischen Zustandsdichte (DOS), dem XPS-Valenzbandspektrum von polykristallinem Mg_2Si [Teje 76a], sowie der Position dreier Strukturen aus UPS-Messungen mit einer Anregungsenergie von 108 eV [Wigr 93a]. Mit Ausnahme der Intensität der Sekundärelektronen oberhalb von Bindungsenergien von 10 eV zeigt das MIES-Spektrum zwei prominente Strukturen bei den Bindungsenergien $E_B=2,5$ eV (1) und $E_B=5,0$ eV (2), die den Positionen der Intensitäten der berechneten DOS und des XPS-Spektrums entsprechen, während die Positionen aus den UPS-Daten jeweils um ca. 0,5 eV verschoben sind. Nach den Berechnungen von Tejeda et al. wird das Dublett (1) und (2) von s-p-Hybrid-Zuständen verursacht, während die Struktur (3), die im MIES-Spektrum nicht auftaucht, zu reinen p-Zuständen gehört. Die Wechselwirkung der metastabilen He^* -Atome mit Oberflächen geschieht jeweils mit den Wellenfunktionen der Oberfläche, die am meisten herausragen. Es gibt auch keinen Unterschied in

der Wechselwirkung des He^* mit s- oder p-Orbitalen. Das bedeutet, dass Struktur (3) zu einem Orbital gehört, dessen räumliche Ausdehnung in das Vakuum kleiner ist als die des s-p-Hybrid-Orbitals von (1) und (2). (1) bei $E_B=2,5$ eV ist relativ stark und erinnert in Lage und Intensität an Alkali- oder Erdalkali-Strukturen. Es muss deshalb angenommen werden, dass die Ladungsdichte, die vom $\text{Mg}(3s)$ -Orbital herrührt, im Wesentlichen am Mg-Atom verbleibt. Dieses Ergebnis stützt die These von Tejeda et al., dass die Bindung im Mg_2Si im Wesentlichen kovalent ist [Teje 76a].

4.3 Erzeugung von MgO-Schutzschichten auf Mg_2Si

Abb. 4.4(a) zeigt die UPS-Spektren, die während der Oxidation des Mg_2Si -Films kontinuierlich aufgezeichnet wurden. Das Sauerstoffangebot nimmt um jeweils 0,25 L pro Spektrum zu; das unterste Spektrum entspricht dem reinen Mg_2Si . Da der Wirkungsquerschnitt für die Photoionization von HeI (21,2 eV) mit s-Orbitalen extrem klein ist [Pri 77a], können s-artige Orbitale mit UPS bei Verwendung der HeI-Anregung kaum nachgewiesen werden. Das wurde auch für adsorbierte Alkali-Atome [siehe z.B. Maus 92a, Maus 92b] und Mg-Filme [siehe z.B. Ochs 96a] gefunden. Deshalb unterscheidet sich das UPS-Spektrum des reinen Mg_2Si im Bereich der Fermikante deutlich von den Spektren in Abb. 4.3.

Die linke Einsatzkante der MIES- und UPS-Spektren entspricht in der hier üblichen Auftragung jeweils der Austrittsarbeit der Oberflächen. Im Laufe der fortschreitenden Oxidation nimmt die Austrittsarbeit von 3,3 eV auf 2,8 eV bei einem Sauerstoffangebot von 15 L ab und es entwickelt sich die zur Ionisation von $\text{O}(2p)$ -Orbitalen gehörende Struktur bei $E_B=6,0$ eV mit einer Schulter bei $E_B=8,5$ eV. Eine vergleichbare Struktur erhält man bei der Oxidation von polykristallinem Mg und Mg-Filmen [Ochs 96a]. Die Emission im Bereich unterhalb der Fermikante E_F wird kleiner, verschwindet aber auch bei Sättigung nicht vollständig.

Abb. 4.4(b) zeigt die zugehörigen MIES-Spektren. Auch hier erscheint mit dem Sauerstoffangebot eine Struktur bei $E_B=6,0$ eV analog zu UPS. Im

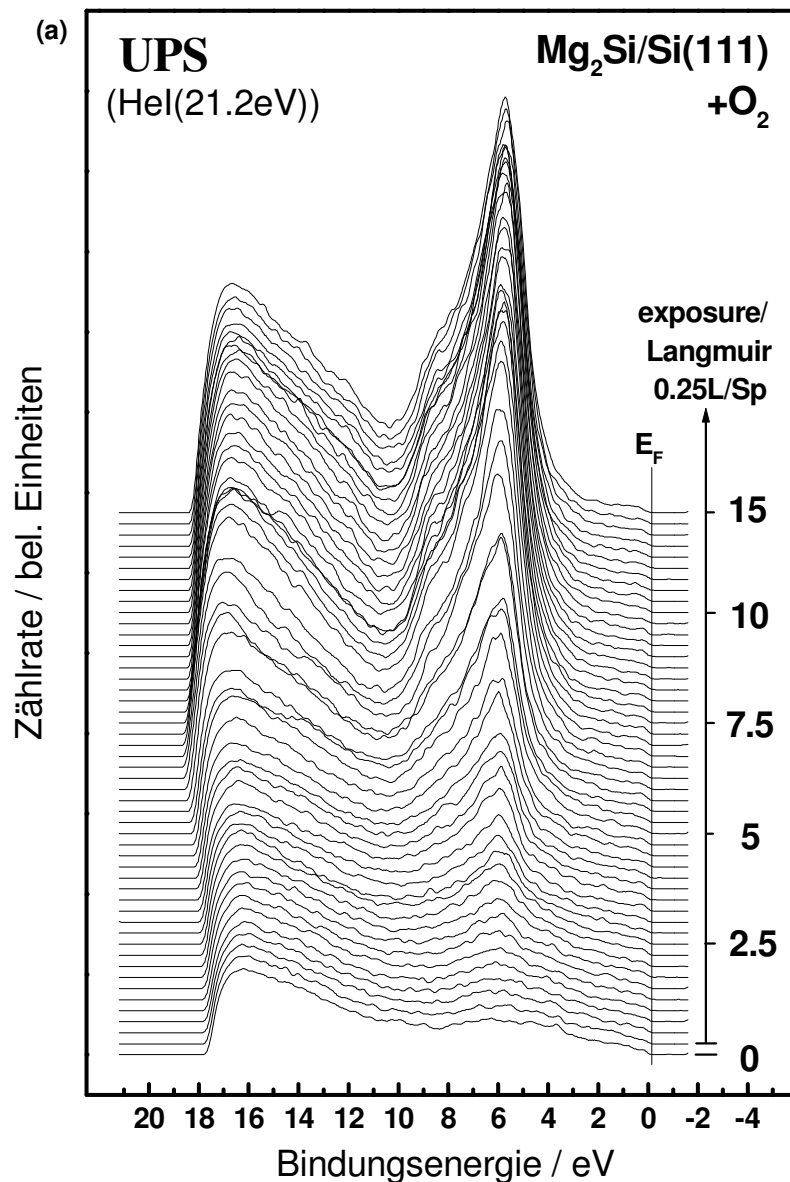


Abb. 4.4: (a) UPS-Spektrum eines Mg₂Si-Films (10 nm) während der Oxidation. Das Sauerstoffangebot nimmt um jeweils 0,25 L pro Spektrum zu (aus [Brau 98]).

Gegensatz zu UPS ist die Struktur aber deutlich breiter und zeigt keine Schulter bei höheren Bindungsenergien. Eine vergleichbare Struktur wurde auf MgO-Oberflächen beobachtet (siehe Kap. 3.2). Der Unterschied zwischen MIES- und UPS-Spektren ist eine direkte Folge der unterschiedlichen Informationstiefen: Das O(2p_z)-Orbital, das senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist, liefert eine Struktur wie sie mit MIES gemessen wird. Dieses Orbital hat die größte senkrechte Ausdehnung der O(2p)-

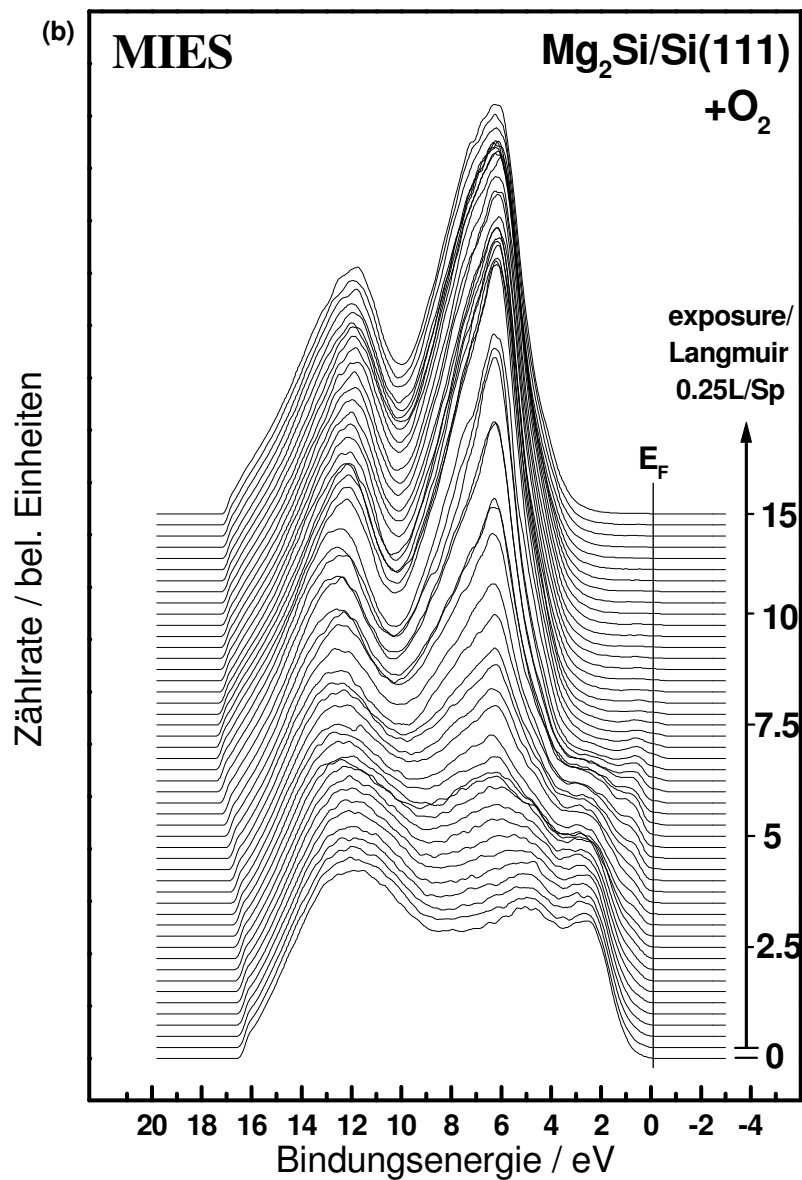


Abb. 4.4: (b) MIES-Spektrum eines Mg₂Si-Films (10 nm) während der Oxidation. Das Sauerstoffangebot nimmt um jeweils 0,25 L pro Spektrum zu (aus [Brau 98]).

Orbitale und deshalb findet die He⁺-Wechselwirkung im Wesentlichen mit den O(2p_z)-Orbitalen statt. Das analoge Verhalten findet man auch auf MgO-Oberflächen (vgl. Kap. 3.2). Die O(2p_x)- und O(2p_y)-Orbitale, die parallel zur Oberfläche angeordnet sind, liefern zusätzliche Strukturen im Bereich von E_B=8,5 eV, die mit UPS gefunden werden. Strukturen von Silizium-Oxiden werden weder mit MIES noch mit UPS gefunden.

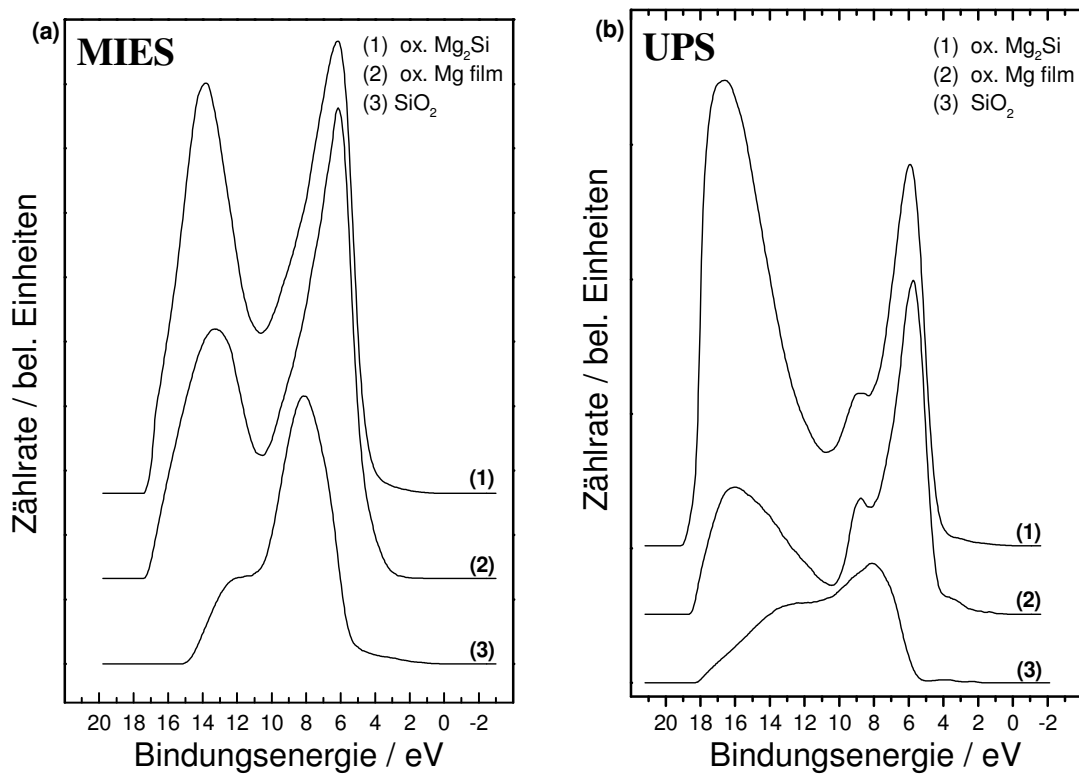


Abb.4.5: MIES- (a) und UPS-Spektren (b) von oxidiertem Mg_2Si (aus [Brau 98]), MgO (aus [Och 96a]) und SiO_2 (aus [Maye 95a]) im Vergleich

Die UPS-Resultate zeigen eine Abnahme der Intensität unterhalb der Fermikante mit zunehmendem Sauerstoffangebot, die in Sättigung ca. 20% beträgt. Die Abnahme dieses Signals, das vom unterliegenden Mg_2Si stammt, ist Folge der Oxidbildung mit zunehmendem Sauerstoffangebot. Die entsprechenden MIES-Spektren zeigen im Gegensatz dazu nach der Sättigung mit Sauerstoff keinerlei Intensität mehr im Bereich unterhalb der Fermikante ($3 \text{ eV} \leq E_B \leq 0 \text{ eV} (=E_F)$). Es kann deshalb geschlossen werden, dass sich während der Oxidation auf der Oberfläche eine geschlossene Oxidschicht ausbildet, die aber sehr dünn sein muss.

Um die Zusammensetzung der Oxidschicht zu klären, werden zunächst Vergleiche zwischen oxidiertem Mg_2Si , MgO und SiO_2 angestellt. Abb. 4.5 zeigt die MIES- (a) und die UPS-Spektren (b) von oxidiertem Mg_2Si (1) (entspricht jeweils dem obersten Spektrum aus Abb. 4.4), einem stöchiometrischen MgO -Film (2) und einem stöchiometrischen SiO_2 (3). Es ist offensichtlich, dass die Spektren des oxidierten Mg_2Si und des MgO in

beiden Fällen, jeweils mit Ausnahme des Bereichs der Sekundärelektronen oberhalb $E_B \approx 12$ eV, sowohl in Position als auch in der Lage sehr gut übereinstimmen. Die Strukturen des SiO_2 liegen dagegen an anderen Stellen und es scheinen keine Anteile von SiO_2 im Spektrum des oxidierten Mg_2Si enthalten zu sein.

Abb. 4.6 zeigt XPS-Spektren von Mg KLL- (a), Si(2p) (b) und O(1s) (c) von reinem und mit 15 L O_2 oxidiertem Mg_2Si . Die Position der Mg KLL-Struktur des Magnesiums im Mg_2Si liegt (siehe (a)) bei einer Bindungsenergie $E_B = 303,3$ eV, was der des Mg KLL im reinen Mg-Film [Ochs 96a] und der in polykristallinen Magnesium-Kristallen [Fugg 77a] entspricht. Nach der Oxidation erscheint eine zweite Struktur bei einer Bindungsenergie von $E_B = 308,8$ eV, was einer Energiedifferenz von $\Delta E = 5,4$ eV entspricht. Bei der Bildung von MgO auf Mg-Filmen während der Oxidation wird die zum ionisch gebundenen Mg^{2+} gehörende KLL-Struktur bei $E_B = 308,3$ mit einer Energiedifferenz zum metallischen Mg KLL von $\Delta E = 5,0$ eV gefunden [Ochs 96a, Fugg 77a]. Es kann deshalb angenommen werden, dass die Mg-Sauerstoffbindung vollständig ionisch ist und der des MgO sehr ähnlich ist. Eine vergleichbare vollständig ionische Bindung findet man auch bei der Oxidation von TiSi_2 -Oberflächen. Die dort auftretenden Ti-Oxide enthalten ionische Ti^{4+} -Atome.

Im Gegensatz zum Mg KLL erscheint während der Oxidation keine zweite Si(2p)-Struktur, wie aus Abb. 4.6(b) ersichtlich ist. Das obere Spektrum (nach der Oxidation) ist um einen Faktor 2 vergrößert worden, weil das Signal nach der Oxidation entsprechend abgeschwächt auftritt. Offenbar werden die Si-Bindungen nicht durch die Oxidation verändert.

Fig. 4.6(c) zeigt die Bereiche um O(1s) vor und nach der Oxidation. Es ist ersichtlich, dass die reine Mg_2Si -Oberfläche frei von sauerstoffhaltigen Verschmutzungen ist.

Die Auswertung der Flächen der Mg^{2+} -Struktur und der Si(2p)-Struktur vor und nach der Oxidation aus Abb. 4.6(a) und (b) wurde unter Berücksichtigung der relativen Wirkungsquerschnitte für die Ionisation durchgeführt, in dem jeweils das Spektrum nach der Oxidation vom

Spektrum vor der Oxidation abgezogen wurde. Es ergibt sich, dass mehr als 95% der oxidischen Anteile dem MgO und weniger als 5% Siliziumoxiden zugeordnet werden können, wobei dieses Ergebnis mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet ist. Der Anteil der Siliziumoxide wird deshalb wahrscheinlich bei Null liegen. Das bedeutet, dass der mögliche Anteil von SiO_2 in der Oberfläche des vollständig oxidierten Mg_2Si -Films (wahrscheinlich deutlich) kleiner als 5% ist.

Dieses fast vollständige Ausbleiben von Silizium-Oxiden ist überraschend. Bei der Oxidation aller anderen Silizide wird fast ausschließlich die Bildung von Silizium-Oxiden beobachtet, wobei die metallischen Komponenten die Si-O-Bildung deutlich beschleunigen. Edelmetallsilizide bilden gar keine metalloxidischen Anteile, die unedleren Metalle zum Teil. Wegen der Nähe im Periodensystem zum Mg ist das Beispiel der Oxidation von TiSi_2 lehrreich. Dort werden während der Oxidation SiO_2 und TiO_2 in fast gleichen Anteilen gebildet [Cros 85b]. Die Autoren diskutieren die Bildungswahrscheinlichkeit auf der Basis der Bildungsenthalpien ΔH der Oxidation. Die ΔH von SiO_2 und TiO_2 sind vergleichbar und deshalb werden beide Oxide während der Oxidation von TiSi_2 auch zu vergleichbaren Anteilen gebildet. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei der Oxidation von Pd-Siliziden keinerlei PdO-Anteile, weil die Bindungsenthalpie so deutlich kleiner ist.

Die freie Bildungsenthalpie bezogen auf ein Sauerstoffatom ist bei MgO mit $-569,3 \text{ kJ/mol}$ kleiner als bei SiO_2 mit $-428,2 \text{ kJ/mol}$ [Land 61a], deshalb wird im vorliegenden Fall mit höherer Wahrscheinlichkeit MgO gebildet. Möglich ist darüber hinaus, dass die geometrische Anordnung von Mg- und Si-Atomen in der Oberfläche die MgO-Bildung noch begünstigt.

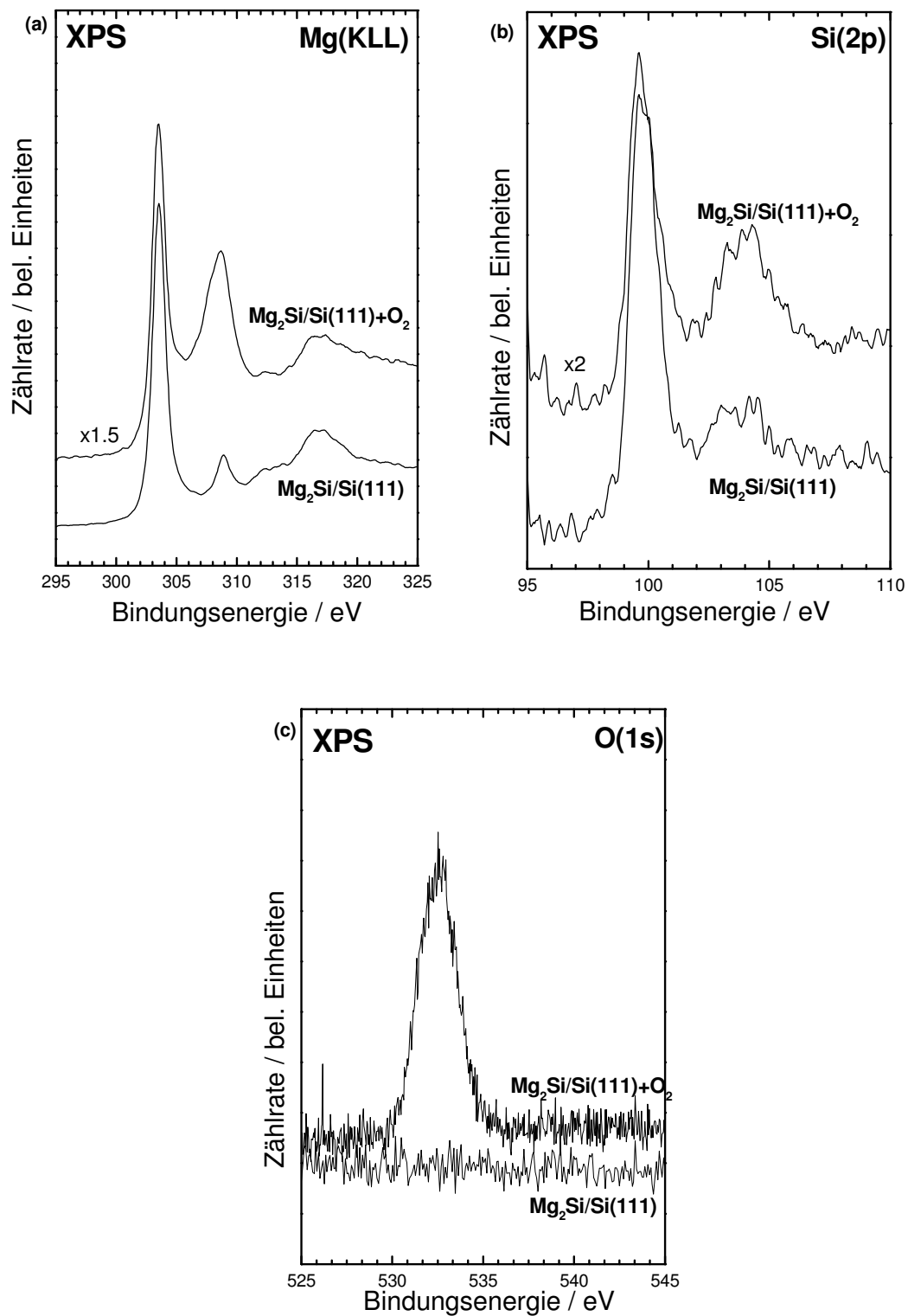


Abb. 4.6 XPS-Spektren der Mg_2Si -Schicht vor und nach der Oxidation mit 15 L O_2 :
(a) Mg(KLL) , (b) Si(2p) und (c) O(1s) (aus [Brau 98])

4.4 Limitierung der Oxidfilm-Dicke

Der Vergleich der MIES- und UPS-Resultate zeigt, dass die MgO-Schicht auf Mg_2Si geschlossen, aber sehr dünn, wahrscheinlich einlagig, sein muss. Ein vergleichbares Verhalten konnte man auch bei der Oxidation der Mg- bzw. Sr-Filme beobachten. Dort blieben die Dicken der Oxidschichten im Bereich von unter 1 nm. Zu einem Modell, das dieses Ergebnis erklärt, gelangt man durch die Annahme, dass die Mg_2Si -Oberfläche nach der Oxidation mit MgO terminiert ist. O_2 -Moleküle, die auf die Mg_2Si -Oberfläche treffen, werden vor der Oberfläche durch einen (wahrscheinlich resonanten) Ladungstransfer dissoziiert und bilden eine oberste MgO-Lage aus. Diese Lage ist jedoch bereits isolierend, wie die MIES-Ergebnisse zeigen. Weitere auftreffende O_2 -Moleküle können dann wegen der fehlenden Ladungsdichte nach Ausbildung der MgO-Schicht nicht mehr dissoziiert werden, so dass eine weitergehende Oxidation der unter der Oberfläche befindlichen Si- und Mg-Atome nicht stattfinden kann.

Dieses vorgeschlagene Modell widerspricht dem weitverbreiteten Modell von Cabrera und Mott, welches das Wachstum von Oxidfilmen auf Metallen bei verschiedenen Temperaturen beschreibt [Mott 47, Cabr 49]. Dieses Modell wird im Anhang in Kap. 9.2 detaillierter diskutiert. Danach befinden sich auf der Oberfläche eines anoxidierten Metalls Sauerstoffatome. Diese werden durch Tunnelprozesse mit Elektronen aus dem Metall ionisiert. Es bildet sich deshalb senkrecht zum Oxidfilm ein elektrisches Feld aus, dass von den außen sitzenden O^- und dem an der inneren Oxid-Metall-Grenzfläche befindlichen positiven Metallion gebildet wird. Dieses Feld sorgt dann für den Transport von Metallionen zur Oberfläche und gleichzeitig für eine Diffusion der Sauerstoffionen zur Oxid-Metall-Grenzfläche. Probleme dieses Modells sind:

- Warum bildet sich nur eine einlagige MgO-Schicht bei der Oxidation von Mg_2Si ?
- Aus welchen Prozessen stammen die Sauerstoffatome, die nach dem Modell an der Oberfläche vorhanden sind?

Die MgO-Schicht ist so dünn, dass O^- -Atome an der Oberfläche ein sehr starkes elektrisches Feld zur Diffusion erzeugen würden.

Die entscheidende Schwäche des Modells folgt aus der zweiten Frage. Sauerstoffatome auf der Oberfläche können nur als Folge der Dissoziation eines Umweltmoleküls (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , etc.) auf der Oberfläche gebildet worden sein. Solch eine Dissoziation ist aber in der Regel verbunden mit einem Ladungstransfer von der Oberfläche zum Molekül (z.B. in ein antibindendes Orbital), sofern nicht starke elektrische Dipole auf der Oberfläche vorhanden sind [Bött 90]. Die MIES-Messungen des oxidierten Mg_2Si zeigen, dass im Bereich der Fermikante (bis $E_F \approx 3$ eV) keine besetzten Zustände existieren. Deshalb ist der Ladungstransfer zu einem Molekül in Oberflächennähe sehr unwahrscheinlich. Dipole, die eine Dissoziation bewirken könnten, sind auf dieser Oberfläche ebenfalls nicht vorhanden. Das gleiche Verhalten wurde auch schon bei der Oxidation von Magnesium beobachtet (vgl. Kap. 3.2). Das Modell von Cabrera und Mott kann diesen Oxidationsvorgang also nicht beschreiben. In Kap. 9.2 wird die Dissoziation durch Ladungstransfer deshalb am Beispiel von O_2 diskutiert und in Zusammenhang mit dem Modell von Cabrera und Mott gestellt.

4.5 Zusammenfassung

Die Erzeugung stöchiometrischer, nicht-epitaktischer dicker Mg_2Si -Schichten ist möglich durch die Adsorption von Mg auf bei 570 K geheizten Si(111)-Oberflächen. Die auf diese Weise erzeugten Schichten lassen mit Beugungsmethoden keine geordneten Strukturen erkennen, die Silizid-Lage ist demzufolge nicht-epitaktisch angeordnet.

Die Oxidation solcher Oberflächen bei Raumtemperatur führt zur Bildung einer einlagigen, geschlossenen MgO-Schicht auf der Oberfläche. Anteile von Silizium-Oxiden wurden auch in Sättigung nicht gefunden. Die Beobachtungen widersprechen dem Modell von Cabrera und Mott für das Wachstum von Oxidfilmen auf Metallen. Das Modell basiert auf der Annahme, dass auf solchen Oberflächen Sauerstoffatome vorhanden sind.

Die zur Bildung solcher Atome notwendigen Prozesse sind jedoch sehr unwahrscheinlich.

Die Ausbildung der einlagigen MgO-Schicht konnte erst durch den Einsatz von MIES in Kombination mit UPS und XPS nachgewiesen werden. Auf der Basis solcher Schichten könnten zukünftig isolierende MgO-Schichten auf Halbleiterbauelementen einfach und ohne weitere thermische Behandlung höher als 500 K aufgebracht werden.

Für die Herstellung von Silizium/Isolator/Supraleiter-Übergängen ist das hier gefundene Ergebnis bedeutend: Zur Herstellung des Silizids werden lediglich moderate Temperaturen benötigt, die auf die Eigenschaften der hochtemperatursupraleitenden Schichten keinen negativen Einfluss haben. Nach der Erzeugung einer dünnen Silizidschicht erreicht man anschließend durch simple Oxidation eine geschlossene MgO-Lage. Darauf sollte weiteres MgO-Wachstum zur Herstellung dicker isolierender Schichten einfach möglich sein.

Weitere Informationen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Mg_2Si -Oberflächen finden sich in [Brau 98]. Allgemeine Informationen zu Siliziden und deren Wechselwirkungen mit Gasen finden sich im Übersichts-Artikel von Calanadra et al [Cala 85].

5. Herstellung und Analyse von TiO(100)-Oberflächen

5.1 Motivation und Grundlagen

Metalloxide spielen eine wichtige Rolle bei technischen Anwendungen insbesondere z.B. im Bereich der selektiven heterogenen Katalyse und als Trägermaterialien für Hochtemperatursupraleiter. Wegen ihrer hohen Reaktivität haben TiO_x-Oberflächen ($x < 2$) besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Es existiert eine große Anzahl von stabilen Ti-Sauerstoffverbindungen, die mit der generellen Formulierung Ti_nO_{2n-1} mit $n=1$ bis ∞ beschrieben werden können und als Magneli-Phasen bezeichnet werden. Weitreichend untersucht und technisch vielfältig eingesetzt ist TiO₂ ($n=\infty$), das ein Isolator mit einer Bandlücke von 3,2 eV ist [Henr 96]. Einen aktuellen Überblick zu oberflächenphysikalischen Untersuchungen mit Standardmethoden und MIES an TiO₂(100) und TiO₂(110) finden sich in [Brau 00]. Ebenfalls weitreichend untersucht ist Ti₂O₃ ($n=2$). Es kristallisiert in der Korund-Struktur (α -Al₂O₃) und ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,1 eV [Henr 96]. Im Gegensatz dazu ist TiO ($n=1$) metallisch leitend. Obwohl es in Kochsalzstruktur mit vollständig ionischer Bindung kristallisiert, hat es die typischen Vorteile kovalenter Kristalle, d.h. einen hohen Schmelzpunkt und eine große Oberflächenhärte. Insbesondere diese Eigenschaften haben das Interesse an TiO gefördert, das jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Es existiert aber ein großer Bereich möglicher Stöchiometrien $0,71 \leq n \leq 1,4$ (entspricht TiO_x mit $0,6 \leq x \leq 1,28$), für die polykristalline Titanoxide gefunden wurden [Henr 96]. TiO-Einkristalle können nicht hergestellt werden, und deshalb konnten die theoretisch berechneten Oberflächenzustandsdichten bisher nicht experimentell verifiziert werden. Erst vor zwei Jahren gelang es japanischen Kollegen, heteroepitaktische TiO-Filme auf MgO-Oberflächen herzustellen [Suzu 00b]. Die Untersuchung der elektronischen Struktur dieser Filme erfolgte 1999 in Kooperation mit den japanischen Kollegen in Clausthal. Diese Ergebnisse sind Gegenstand dieses Kapitels.

Über die vielfältigen technischen Anwendungen und Fragestellungen hinaus ist im Rahmen dieser Arbeit die in Kapitel 6 diskutierte mögliche Bildung von Magneli-Phasen auf SrTiO_3 -Oberflächen von besonderem Interesse. Zum Verständnis der dort ablaufenden Prozesse ist die Kenntnis der elektronischen Struktur von TiO von großer Bedeutung.

5.2 Erzeugung von TiO(100) auf MgO(100)

Basis für die Erzeugung des TiO(100)-Films ist eine einkristalline MgO(100)-Oberfläche. MgO und TiO kristallisieren jeweils in Kochsalzstruktur mit den Elementarzellengrößen [Wyck 65]:

$$\text{MgO: } a_0 = 4,21 \text{ \AA}$$

$$\text{TiO: } a_0 = 4,18 \text{ \AA}$$

Die Fehlanpassung beträgt lediglich 0,7%, so dass heteroepitaktisches Wachstum von TiO(100) auf MgO(100) möglich sein sollte. Durch gleichzeitiges Angebot von Titan und Sauerstoff auf MgO(100)-Oberflächen gefolgt von anschließendem Heizen auf 970 K für 10 min im UHV können solche epitaktischen Schichten tatsächlich hergestellt werden. Die relativen Orientierungen zueinander sind $\text{TiO}(001)||\text{MgO}(001)$ und $\text{TiO}[100]||\text{MgO}[100]$. Das

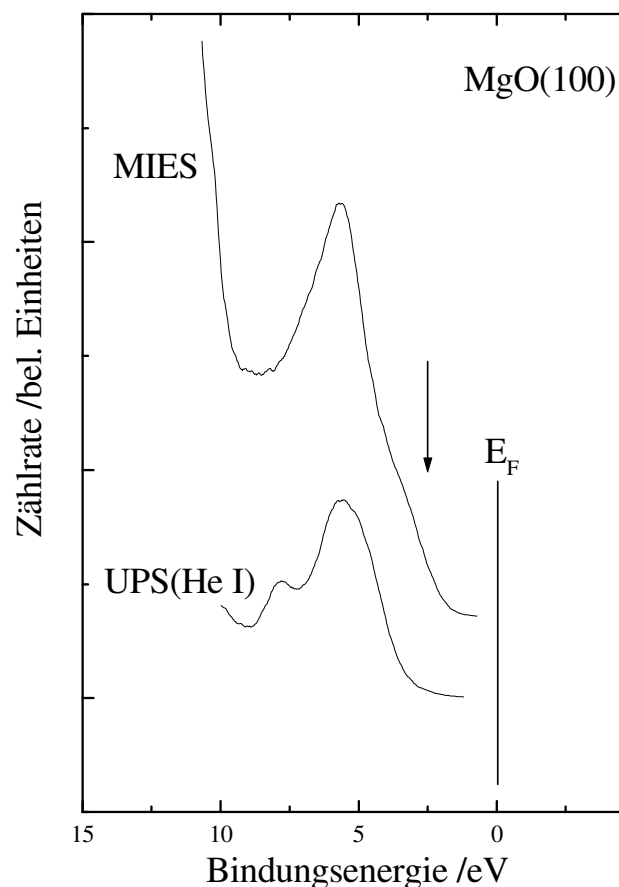


Abb. 5.1: MIES- und UPS-Spektrum einer frisch gespaltenen MgO(100)-Oberfläche (aus [Suzu 00a])

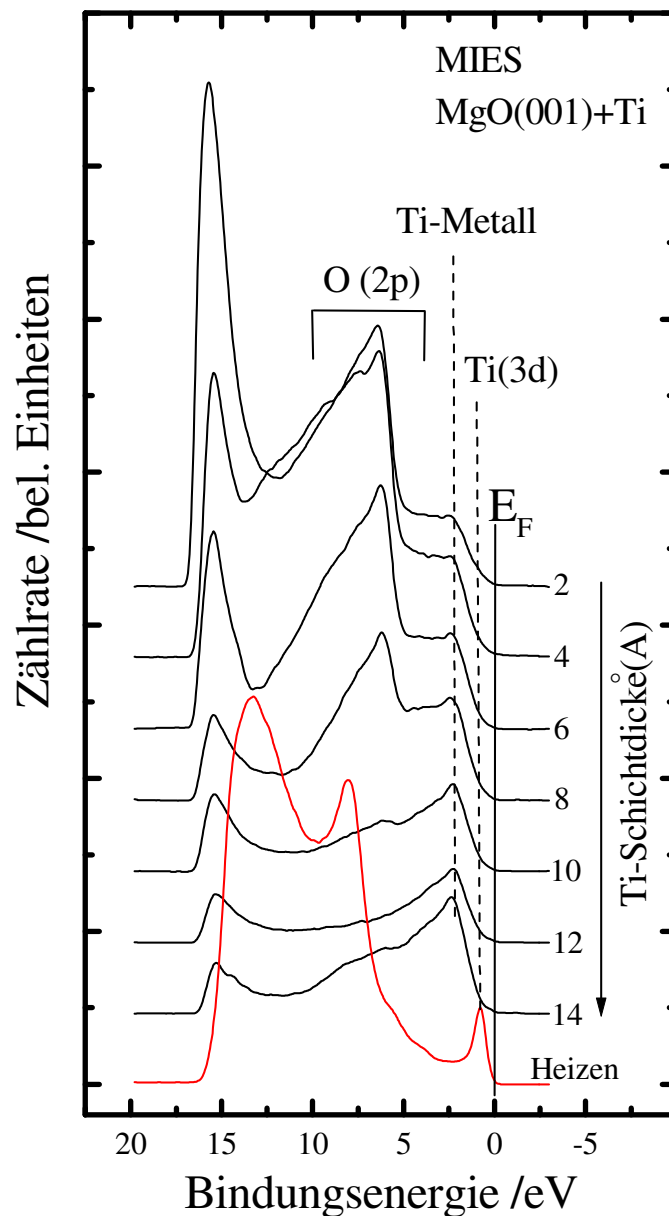


Abb. 5.2: MIES-Spektrum aufgezeichnet während des Ti-Angebots auf die MgO(100)-Oberfläche; das unterste Spektrum erhält man nach Heizen auf 1000 K für 10 min (aus [Suzu 00a])

wurde durch RHEED und Li⁺-ICISS-Messungen gezeigt [Suzu 00b].

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur wurde ein alternatives Verfahren angewendet: MgO(100)-Kristalle wurden ex-situ gespalten und unverzüglich in das UHV eingeschleust. Die topologische Qualität der so erzeugten MgO(100)-Oberflächen wurde mit LEED überprüft. Abb. 5.1 zeigt MIES- und UPS-Spektren der so erzeugten Oberflächen. Die Spektren stimmen mit denen von MgO(100)-Einkristallen und stöchiometrischen MgO-

Filmen sehr gut überein [Ochs 96a]. Ausnahme ist lediglich die schmale Schulter bei $E_B=2,8$ eV, die in Abb. 5.1 durch einen Pfeil markiert wurde. Der MgO-Einkristall dieses Herstellers (K&R Creation, Japan) enthält schwache Ca-Verunreinigungen. Die zusätzliche Struktur ist mit MIES wesentlich deutlicher zu sehen als mit UPS, ist demzufolge also an der Oberfläche lokalisiert oder es handelt sich um eine s-artige Zustandsdichte. In beiden Fällen kann deshalb angenommen werden, dass es sich hier um eine durch Ca-Segregation zur Oberfläche verursachte Verunreinigung handelt.

Abb. 5.2 und 5.3 zeigen MIES- und UPS-Spektren der MgO(100)-Oberflächen, die während des Ti-Angebots aufgezeichnet wurden. Die Ti-Schichtdicke nimmt um jeweils 0,2 nm von oben nach unten hin zu beginnend mit 0,2 nm. Mit zunehmendem Angebot werden die Strukturen aus der O(2p)-Ionisation abgedeckt. Mit UPS bleibt diese Emission wegen der höheren Informationstiefe länger sichtbar als mit MIES. Das MIES-Spektrum für eine Ti-Schichtdicke von 1,4 nm entspricht dem von polykristallinen Ti-Oberflächen [Kura 99]; Anteile von MgO sind nicht mehr zu sehen. Es wird deshalb angenommen, dass diese Oberfläche vollständig mit Ti bedeckt ist. Nach einem Angebot von 1,4 nm Ti wurde diese Oberfläche 10 min lang im UHV bei 970 K geheizt. Dadurch wird eine drastische Änderung der SDOS erzeugt. Abgesehen von der Sekundärelektronenemission oberhalb von $E_B=10$ eV wird das MIES-Spektrum (rot dargestellt) von zwei Strukturen bei $E_B=0,8$ eV und $E_B=8,1$ eV dominiert. UPS zeigt im Gegensatz dazu im Wesentlichen eine Struktur bei $E_B=6,2$ eV und einige Beiträge bei kleineren Bindungsenergien. Die Austrittsarbeiten sind deutlich verschieden und betragen 3,5 eV im MIES- und 3,0 eV im UPS-Spektrum. Die Änderungen im MIES-Spektrum sind Folge der Bildung eines offenbar geschlossenen TiO-Filmes. TiO erzeugt eine DOS mit zwei Intensitäten gleich unterhalb der Fermikante und im Bereich von $E_B \approx 8$ eV [Bart 97, Ahuj 96, Henr 77, Ichi 74, Neck 76], die gut mit den hier gemessenen Peakpositionen übereinstimmt. Wegen der guten Übereinstimmung der hier experimentell ermittelten Positionen mit theoretischen Ergebnissen und wegen der Austrittsarbeit ist es sehr wahrscheinlich, dass das komplette MIES-Spektrum vom AD-Prozess dominiert wird und damit der SDOS der

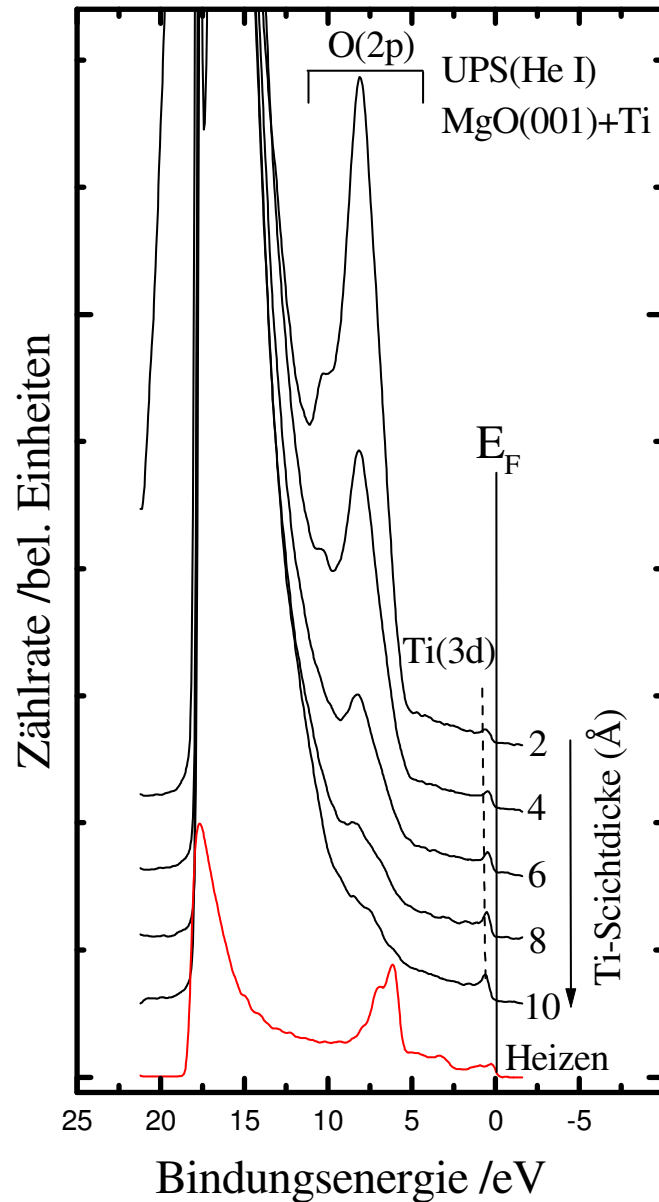


Abb. 5.3: UPS-Spektrum aufgezeichnet während des Ti-Angebots auf die MgO(100)-Oberfläche; das unterste Spektrum erhält man nach Heizen auf 1000 K für 10 min (aus [Suzu 00a])

Oberfläche entspricht. Die Interpretation der UPS-Spektren ist deutlich schwieriger. Da die vom TiO verursachte Struktur bei $E_B=0,8$ eV mit UPS nur sehr schwach zu sehen ist und die dazu gehörende zweite Intensität bei $E_B=8,1$ eV kaum zu erkennen ist, kann man schließen, dass die erzeugte TiO-Schicht auf die äußerste Lage begrenzt ist. Das UPS-Spektrum entspricht deshalb vermutlich der elektronischen Struktur, die von einer oxidierten TiO-Terminierung auf MgO herrührt.

Im Gegensatz zum in Japan angewandten Verfahren wurde bei den hier vorgestellten Untersuchungen nicht in einer Sauerstoffatmosphäre geheizt, sondern im Ultrahochvakuum. Der TiO-Film wurde trotzdem erzeugt. Während des 10-minütigen Heizens blieb der Druck im UHV ständig unter $8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das bedeutet ein Restgasangebot von weniger als rund 0,5 L während der gesamten TiO-Formation. Selbst wenn die TiO-Schicht tatsächlich, wie oben beschrieben, lediglich einlagig ist, reicht dieses Angebot trotz der wahrscheinlich hohen Reaktivität der Ti-Schicht zur Ausbildung einer vollständigen Sauerstofflage nicht aus. Es wurde jedoch vermutet, dass TiO unter Reduktion von MgO in der Oberfläche erzeugt werden könnte, wobei das überschüssige metallische Mg dann desorbiert worden wäre. Eine Legierungsbildung der Art $Ti_xMg_{1-x}O$ kann darüber hinaus nicht ausgeschlossen werden, obwohl die MIES- und UPS-Resultate im Vergleich mit Bandstrukturechnungen auf TiO hindeuten.

5.3 Zusammenfassung

Die Erzeugung stöchiometrischer epitaktischer TiO(100)-Filme auf MgO(100) ist möglich durch Heizen eines aufgetragenen Ti-Films auf rund 1000 K für 10 min im Ultrahochvakuum. Dieser Film zeigt eine mit MIES gemessene Oberflächenzustandsdichte, die die theoretisch ermittelten Bandstrukturen reproduziert. Techniken mit größerer Informationstiefe wie UPS können wegen der geringen Filmdicke diese Informationen nicht liefern. Ihre Anwendungsrelevanz erhalten diese Ergebnisse bei der Diskussion der Bildung von Magneli-Phasen auf $SrTiO_3(100)$ -Oberflächen bei Temperaturen oberhalb von 1170 K unter Vakuumbedingungen (siehe Kap. 6). Weitergehende Informationen finden sich in [Suzu 00a].

6. Zweitphasen auf SrTiO₃-Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren

6.1 Motivation und Grundlagen

SrTiO₃ wird in den letzten Jahren ausführlich untersucht wegen seiner vielfältigen Anwendungen. Insbesondere im Bereich der Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren, als photokatalytische Elektrode bei der Photoelektrolyse von Wasser, als piezoelektrische Sensoren und Aktoren, als zukünftige ferroelektrische RAM-Bausteine und als Substrat für Hochtemperatur-Supraleiter, vor allem YBa₂Cu₃O₇ [Lopez 01, Padi 98, Chen 98, Henr 96], findet SrTiO₃ eine weite Verbreitung. SrTiO₃ ist ein Oxid mit Perowskit-Struktur, das darüber hinaus fundamentales Interesse als Modell für andere Perowskite gefunden hat. Eine Übersicht der wesentlichen Arbeiten zur elektronischen und geometrischen Struktur findet sich in [Henr 96]; eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften als Hochtemperatur-Sauerstoffsensor ist in [Mene 99, Moos 94] publiziert.

Oberhalb von 104 K kristallisiert SrTiO₃ in einer kubischen Perowskit-Struktur [Padi 98] mit ionischer Bindung ($Sr^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$) [Moos 94]. Diese Struktur bleibt stabil bis zum Schmelzpunkt von rund 2300 K [Levin 64]. Abb. 6.1 zeigt die schematische Darstellung der SrTiO₃-Einheitszelle. In [001]-Richtung, also bei einer SrTiO₃(100)-Oberfläche, ist der Kristall jeweils lagenweise aus TiO₂- und SrO-Schichten aufgebaut. Die Größe der Einheitszelle beträgt 0,391 nm.

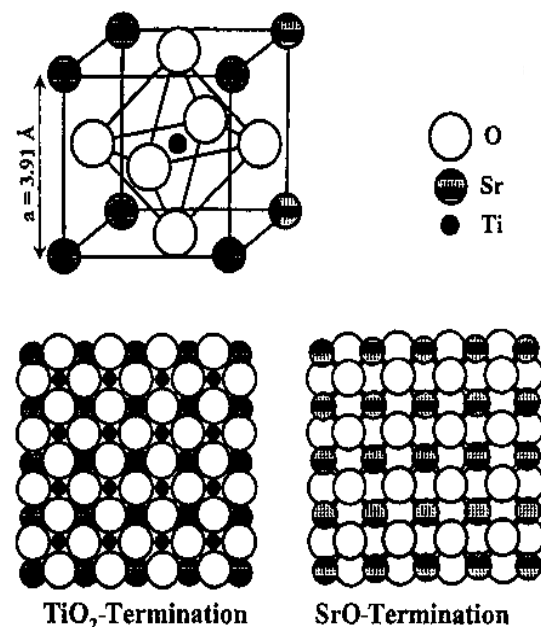


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der SrTiO₃-Einheitszelle sowie der SrO- und der TiO₂-terminierten (100)-Oberfläche (aus [Heide 00])

Prinzipiell können zwei ver-

schiedene Oberflächenterminierungen bei [100]-Oberflächen auftreten, wobei in der Regel, wegen der unterschiedlichen freien Oberflächenenergien TiO_2 -Terminierungen beobachtet wurden [Heide 00]. In [001]-Richtung ist die Oberfläche unpolar, während in [011]- und [111]-Richtung polare Oberflächen beobachtet werden.

Zunehmendes Interesse finden in jüngster Zeit Anwendungen von ein-kristallinen und poly-kristallinen SrTiO_3 -Festkörpern als Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren. SrTiO_3 toleriert große Konzentrationen von Dotierelementen ohne Phasenumwandlungen, so dass die davon abhängigen

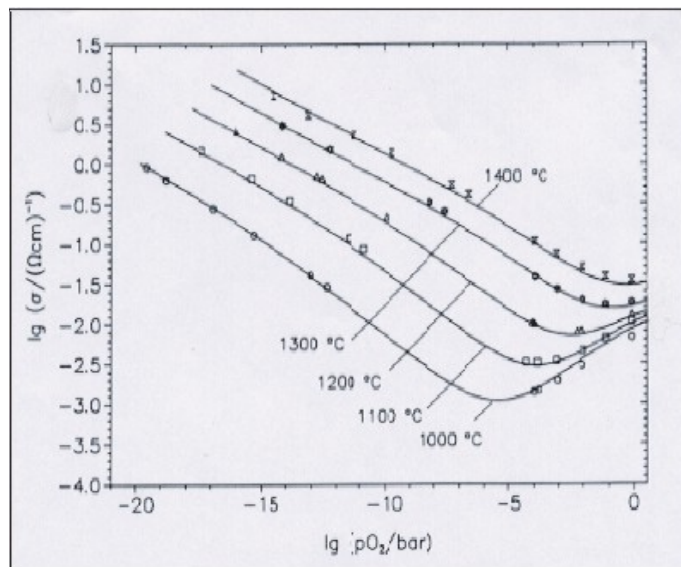


Abb. 6.2: Leitfähigkeit einer undotierten SrTiO_3 -Probe als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks (aus [Moos 97a])

Sensoreigenschaften in einem großen Bereich variiert werden können [Moos 97, Stei 97]. Abb. 6.2 zeigt beispielhaft die Leitfähigkeit einer undotierten SrTiO_3 -Probe als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks [Moos 97a]. Die Leitfähigkeit nimmt über einen Bereich von rund 10 Größenordnungen in logarithmischer Auftragung linear ab und steigt erst bei höheren Sauerstoffpartialdrücken wieder an. Für einen Sensor ist dieser monotone Verlauf optimal, weil damit ein dem Sauerstoffpartialdruck eindeutig zuzuordnendes Signal vorliegt, das den Aufbau eines Reglers mit proportionalem Anteil erlaubt. Prinzipiell ist SrTiO_3 als Sensor für Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10^{-5} bar und 1 bar gut anwendbar; bei entsprechend geeigneten Dotierungen kann dieser Bereich weiter ausgedehnt werden [Zhou 00].

Im Fahrzeugbereich werden zur Steuerung der Verbrennungsprozesse zylinderselektive λ -Messungen benötigt, die die derzeit auf ZrO_2 -basierten λ -Sonden¹ wegen ihrer Begrenzung der Arbeitstemperaturen auf unter 900 K nicht optimal liefern können [Trag 92]. SrTiO_3 -basierende Sensoren sollen deshalb in Zukunft zylinderselektiv implementiert werden und typischen Arbeitstemperaturen im Bereich oberhalb von 1200 K ausgesetzt sein [Trag 92]. Resistive Sensoren wie SrTiO_3 benötigen im Gegensatz zu potentiometrischen Sensoren keine Referenzatmosphäre.

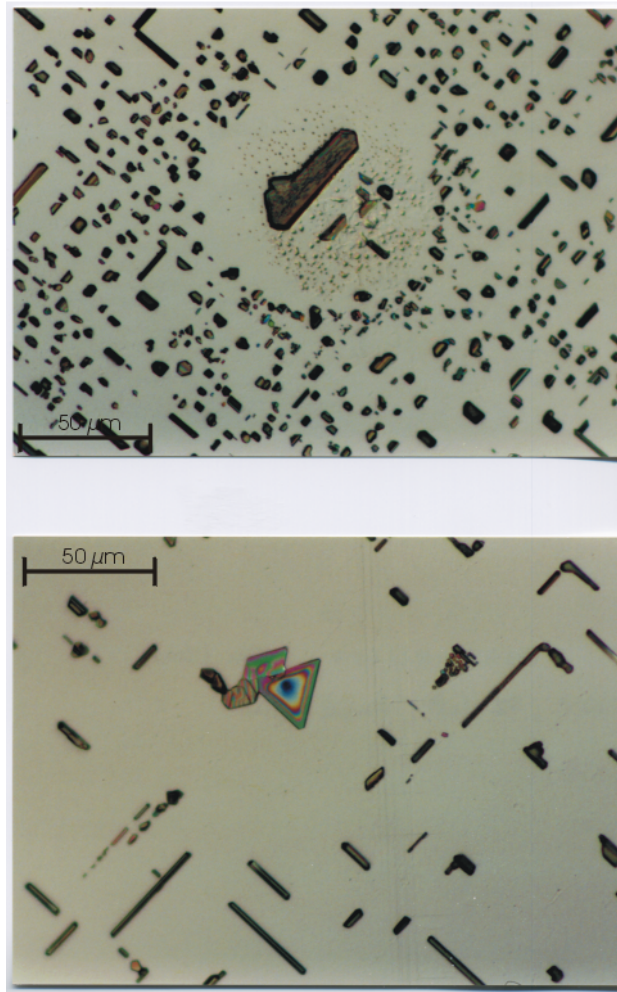


Abb. 6.3: 5 at.-% Nb-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ für 120 h unter Atmosphärenbedingungen geheizt (aus [Helm 01])

Deshalb ist die mögliche erhebliche Miniaturisierung ein potentieller Vorteil solcher Sensoren. Beim Einsatz von SrTiO_3 als Sauerstoffsensor in Temperaturbereichen oberhalb von 1000 K treten jedoch isolierende Phasen auf den Sensoroberflächen auf, deren Entstehungskinetik bisher nicht vollständig verstanden ist. Abb. 6.3 zeigt ein entsprechendes Beispiel. Diese Phasen verhindern die Wechselwirkung der Sauerstoffmoleküle mit dem Sensor und sorgen für eine derzeit sehr unbefriedigende Langzeitstabilität.

Die potentiellen Anwendungen von SrTiO_3 als λ -Sonde im Fahrzeugbereich und die Bildung der Zweitphasen auf den Oberflächen waren die

¹ $\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{theoretischer Luftbedarf}}$; der theor. Luftbedarf beträgt 14,7 kg Luft für 1 kg Benzin [Günt 98]

Motivation für die hier vorgestellten Untersuchungen, deren Ergebnisse in den folgenden Kapitel ab 6.2 dargestellt werden. Basis für das Verständnis der beobachteten Zweitphasenbildung sind die im Festkörper auftretenden Diffusionsvorgänge. Zur Diskussion liefert die Beschreibung im Rahmen eines defektchemischen Modells eine geeignete Methode zur Darstellung. Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Teile dieses Modells werden im Anhang in Kap. 9.1 dargestellt.

6.2 Reine $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen

Zum Verständnis der im Folgenden diskutierten Prozesse an SrTiO_3 -Oberflächen ist die Kenntnis der elektronischen Struktur der ungestörten, reinen SrTiO_3 -Oberflächen wichtig. SrTiO_3 ist, wie oben beschrieben, ein ionischer Kristall mit Perowskit-Struktur. Wegen der intrinsischen Schottky-Defekte, die bereits bei Raumtemperatur vorhanden sind, ist das Fermi-Niveau an die Unterkante des Leitungsbandes gebunden [Henr 96, Moos 97a]. In (100)-Orientierung kann die Oberfläche entweder SrO - oder TiO_2 -terminiert sein, wobei die Mehrzahl der bisherigen Publikationen zumindest bevorzugt TiO_2 -Terminierungen berichten. Abb. 6.4 zeigt MIES- und UPS-Spektren einer

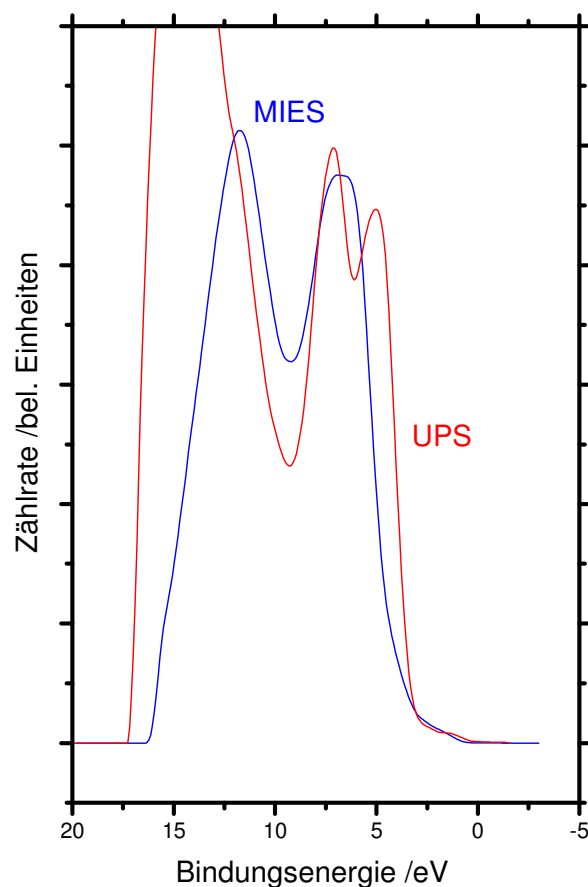


Abb. 6.4: MIES- und UPS-Spektrum von 0,03 at.-% Fe-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$

sauberen, sehr schwach Fe-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche. UPS zeigt eine Lücke zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau, die 3,2 eV beträgt. Die Bandlücke von SrTiO_3 beträgt genau 3,2 eV [Henr 96], so dass die Bindung des Fermi-niveaus an die Leitungsbandunterkante auch hier gefunden wird. UPS zeigt eine rund 5,5 eV breite O(2p)-Emission. Abgesehen von der Emission langsamer Elektronen sind keine weiteren Beiträge im Spektrum zu finden. Das UPS-Spektrum entspricht den publizierten Spektren [Henr 96, Nish 98, Cord 85, Haru 97, Hiki 92]. Im Gegensatz zu UPS zeigt MIES lediglich eine Struktur bei einer Bindungsenergie von $E_B=6,5$ eV. Darüber hinaus ist das Valenzbandmaximum mit MIES und UPS um 1,2 eV gegeneinander verschoben. Wegen der Austrittsarbeit von rund 3,8 eV und der Tatsache, dass direkt oberhalb des Fermi-niveaus unbesetzte Zustände des Leitungsbands liegen, ist der resonante Transfer (RT) des 2s-Elektrons des He^* in das Leitungsband möglich. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass das MIES-Spektrum im Wesentlichen durch Auger-Neutralisation bestimmt wird. Dabei sind die am Ti lokalisierten 3d-Elektronen beteiligt, die durch den resonanten Transfer des $\text{He}2s$ -Elektrons in diese Orbitale geliefert werden. Der anschließende Auger-Neutralisations-Prozess mit diesen Elektronen und den Elektronen in den O(2p)-Orbitalen erzeugt dann genau die mit MIES beobachtete O(2p)-Struktur. Auch hier zeigt MIES nur eine Struktur, während UPS ein Dublett zeigt. Die Projektion der Zustandsdichte auf eine Ebene vor der Oberfläche in einem Abstand von 0,3 nm, bei dem die Wechselwirkung mit dem He^* stattfindet, reduziert die DOS tatsächlich auf eine Struktur. Dies wurde durch ab-initio-Berechnungen gezeigt [Maus 02]. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei den Erdalkalioxiden beobachtet (siehe Kap. 3).

Die chemische Zusammensetzung einer Probe kann mit XPS bestimmt werden. Abb. 6.5 zeigt das XPS-Spektrum der schwach Fe-dotierten SrTiO_3 -Probe aus Abb. 6.4. Das XPS-Spektrum besteht einerseits aus Strukturen, die der Ionisation der einzelnen Orbitale der Oberflächenatome zugeordnet werden können. Dies ist z.B. das O1s-Orbital bei einer Bindungsenergie von $E_B=533,6$ eV. Andererseits findet man in XPS-Spektren Strukturen, die aus der Auger-Abregung der ionisierten Orbitale stammen. So stammen die mit

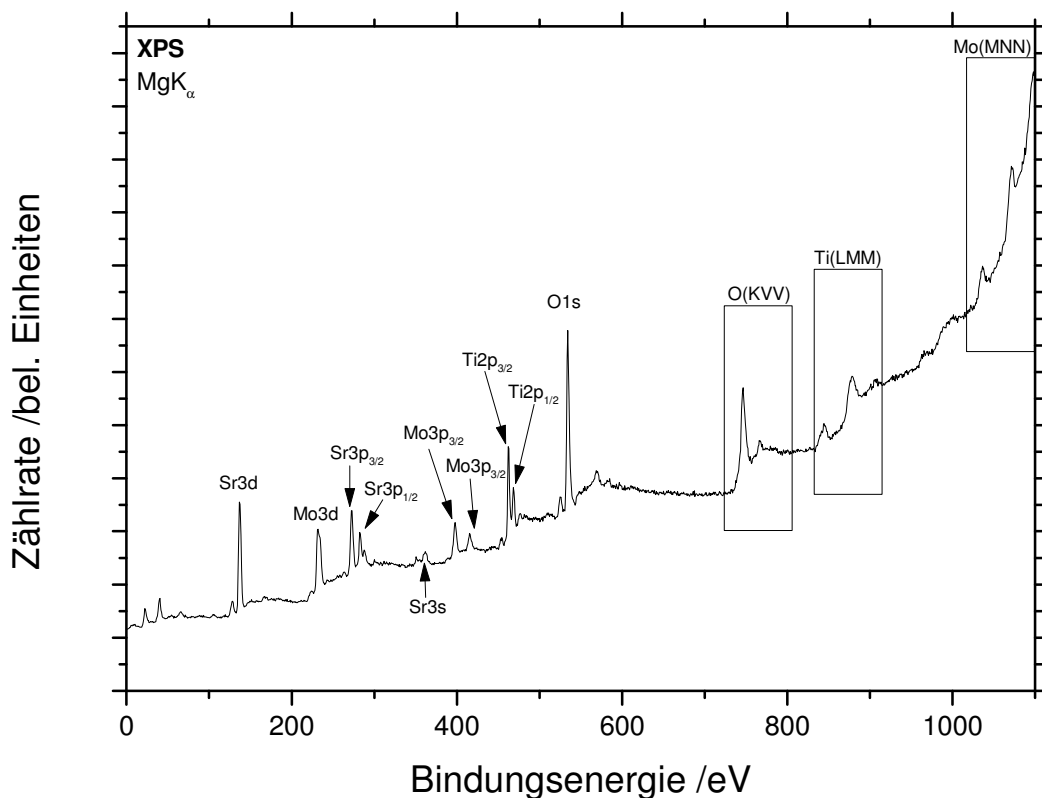


Abb. 6.5: XPS-Spektrum von 0,03 at.-% Fe-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$

O(KVV) bezeichneten Strukturen aus einer Auger-Abregung, bei dem durch die Primärstrahlung ein Loch in der K-Schale (dafür steht das erste K in der Notation) des SrTiO_3 -Kristalls erzeugt wurde. Dieses Loch wurde in einem nachfolgenden Auger-Prozess abgereggt, bei dem ein Elektron des Valenzbandes (dafür steht das erste V in der Notation) das Loch auffüllt während ein zweites Elektron des Valenzbandes (dafür steht das zweite V in der Notation) emittiert wird.

Neben den Strukturen des SrTiO_3 , die nach Gewichtung mit den entsprechenden Photoionisationsquerschnitten die stöchiometrischen Verhältnisse im Kristall korrekt wiedergeben, finden sich noch Strukturen aus der Ionisation von Molybdän. Diese Beiträge stammen vom Probenhalter, der aus hochschmelzendem Molybdän gefertigt ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen behandeln donatordotiertes SrTiO_3 . Akzeptordotierte Kristalle weisen zwar eine größere Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen auf, ihre Kennlinien sind allerdings

nicht eindeutig, so dass sie als Sauerstoffsensoren prinzipiell nur in wenigen Fällen geeignet sind [Moos 94, Helm 01]. Als Donatoren werden vor allem La^{3+} auf Sr^{2+} -Plätzen ($\text{La}_{\text{Sr}}^{\bullet}$ in Kröger&Vink-Notation) oder Nb^{5+} auf Ti^{4+} -Plätzen eingesetzt ($\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$) [Moos 94]. In dieser Arbeit beschränken wir uns auf Untersuchungen an undotierten, 0,1 at.-%- und 5 at.-% La-dotierten SrTiO_3 -Oberflächen.

Das Wachstum möglicher Zweitphasen auf SrTiO_3 -Kristallen hängt, neben der Temperatur, ganz entscheidend von den äußeren atmosphärischen Bedingungen und möglicherweise von Art und Konzentration der Dotierung ab. Prinzipiell unterscheiden wir reduzierende Bedingungen, also Heizen im Ultrahochvakuum bei Drücken immer unterhalb von 10^{-8} mbar und oxidierende Bedingungen, also das Heizen unter Normalatmosphäre oder einer künstlichen, trockenen Atmosphäre (80% N_2 und 20% O_2). Unter jeweils diesen Bedingungen wurden die im nachfolgenden beschriebenen Experimente an verschiedenen Dotierungen der $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche durchgeführt. Die Motivation für alle Experimente waren die Beobachtungen des Wachstums von zusätzlichen Strukturen auf $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen, die unter Normalbedingungen geheizt wurden. Diese Strukturen erwiesen sich als isolierend und desaströs für die Anwendungen von dotiertem SrTiO_3 als Hochtemperatur-Sauerstoffsensor.

6.3 Oxidierende Bedingungen

6.3.1 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$

Abb. 6.6 zeigt jeweils ein PEEM- und ein MIEEM-Bild einer 5 at.-% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe, die 120 h lang bei 1570 K in Luft geheizt wurde. Die vormals glatte Oberfläche zeigt eine große Anzahl von Inseln, die über die gesamte Oberfläche verteilt sind. Abb. 6.6 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt mit einem Gesichtsfeld von 100 μm . Die Aufnahme eines PEEM-Bildes erforderte eine Integrationszeit von 0,5 s; für das MIEEM-Bild wurden 50 s benötigt. Man kann drei unterschiedliche Bereiche erkennen:

- (a) Es findet sich eine große Anzahl von Inseln auf der SrTiO_3 -Oberfläche. Unter diesen Bedingungen wurden auch von anderen Autoren Inseln beobachtet, die aus stöchiometrischem SrO bestehen [Szot 97, Szot 00]. Eigene AES-Messungen (hier nicht dargestellt) zeigen, dass sie tatsächlich aus Sr_xO_y -Komplexen in einem stöchiometrischen Verhältnis von ungefähr 1:1 bestehen. Jedoch ist die Zusammensetzung der Oberfläche noch unklar. Eine AES-Tiefenprofilanalyse ergab eine typische Inselhöhe von einigen 100 nm. Die feinen Strukturen auf den Inseln im PEEM-Bild sind Folge von Interferenzen des zur Anregung verwendeten UV-Lichts.
- (b) Die Bereiche zwischen den Inseln weisen mit PEEM Strukturen auf, die mit MIEEM nur teilweise sichtbar sind. Diese Unterschiede können nicht auf verschiedene elektronische Zustände zurückgeführt werden, da MIEEM und PEEM denselben Ausschnitt der Oberfläche zeigen, der im Abstand von wenigen Minuten aufgezeichnet wurde. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die Unterschiede zwischen MIEEM und PEEM die Folge der verschiedenen Informationstiefen sind. Sie folgt aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen im SrTiO_3 -Krsitall, die für eine kinetische Energie von 2 eV typisch 100 nm beträgt [Ertl 85]. Demzufolge kann man davon ausgehen, dass die beobachteten Strukturen im

Bereich (b) im Wesentlichen unterhalb der Oberfläche lokalisiert sind. Weitere Untersuchungen dazu werden weiter unten vorgestellt.

(c) Alle Inseln sind von bis zu 4 μm breiten Zonen umgeben, die offenbar

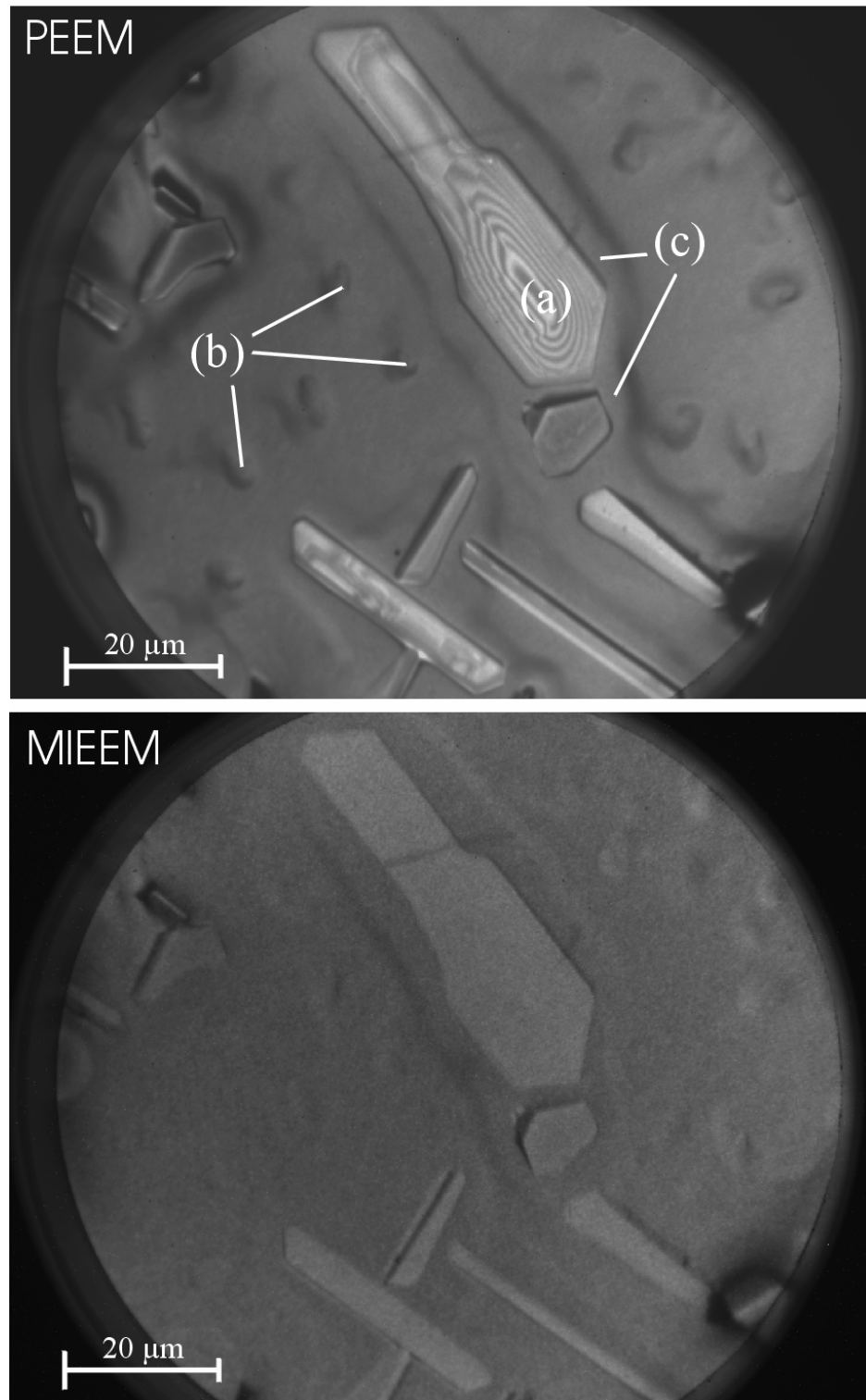


Abb. 6.6: PEEM- und MIEEM-Bild einer 5 at.-% La-dotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach 120 h Heizen bei 1570 K in Umgebungsatmosphäre

Folge eines Materialverlustes sind.

Zur weiteren Aufklärung wurde dieselbe Oberfläche im spektroskopischen MIEEM-Modus (specMIEEM) untersucht. Dabei werden MIEEM-Bilder aufgenommen, die jeweils zu einer Bindungsenergie (E_B) gehören. Eine solche

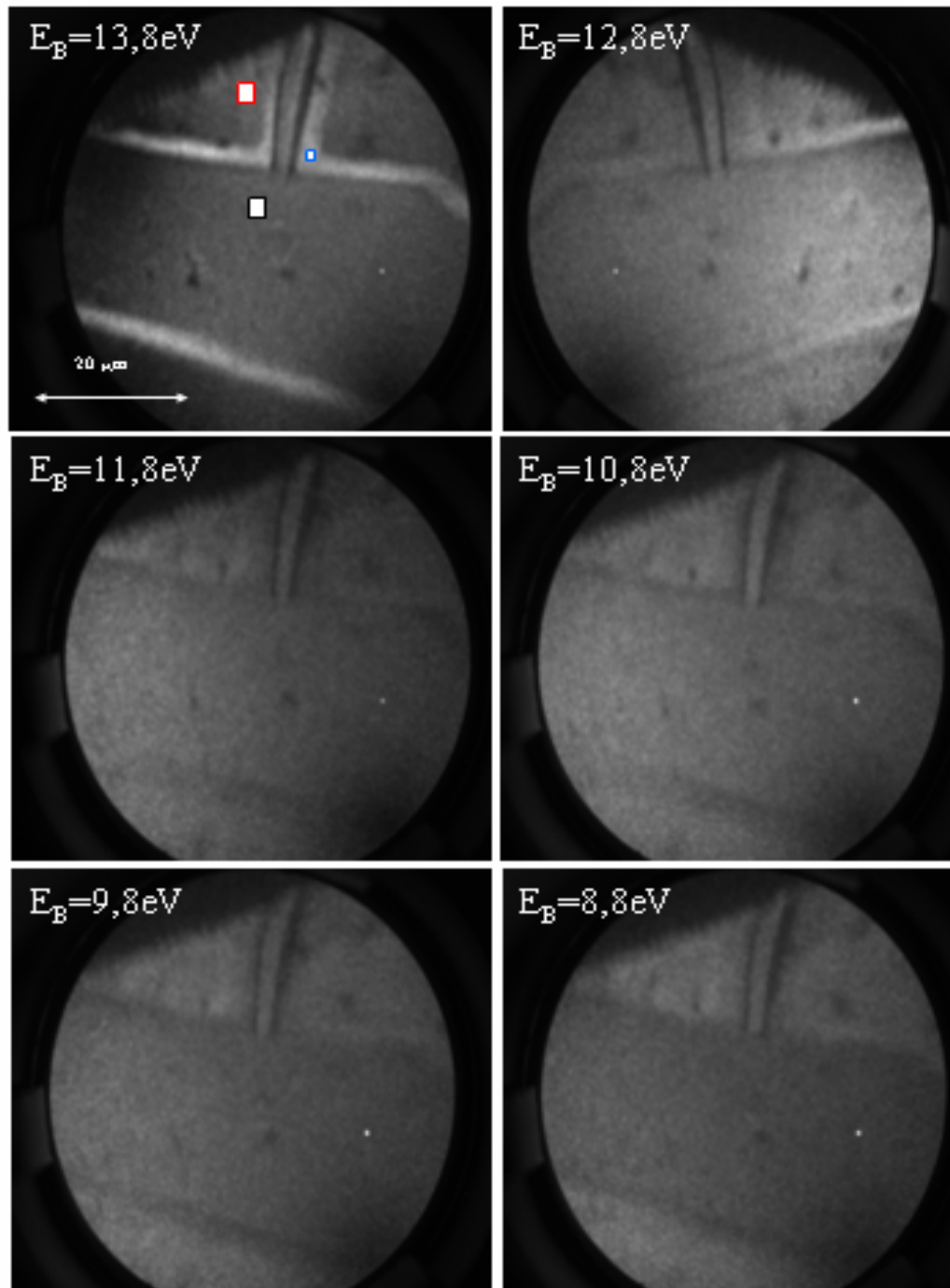


Abb. 6.7: specMIEEM-Bilder einer 5 at.-% La-dotierte SrTiO₃(100)-Oberfläche nach 120 h Heizen bei 1570 K in Umgebungsatmosphäre: (a) $13,8 \text{ eV} \leq E_B \leq 8,8 \text{ eV}$

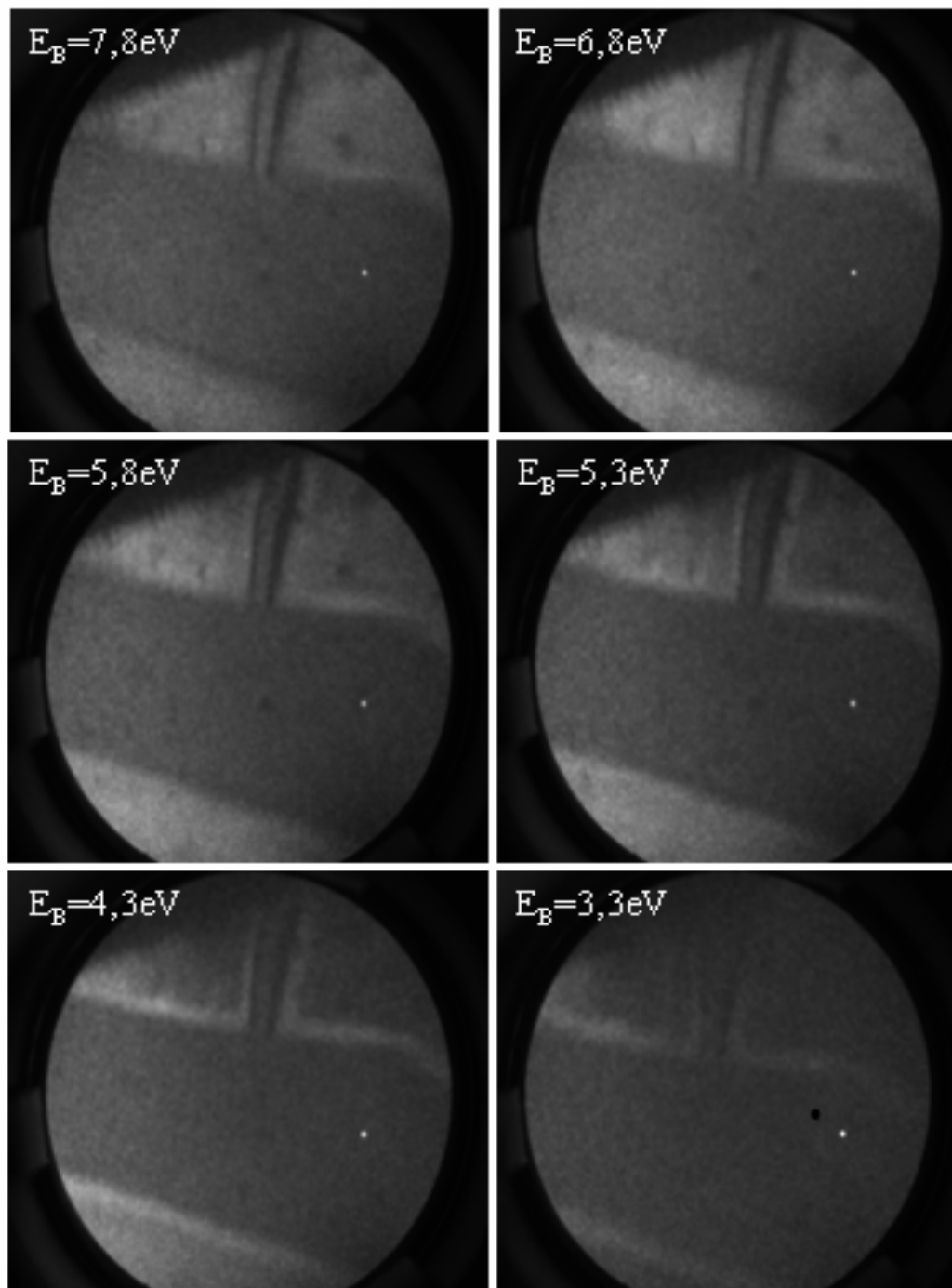


Abb. 6.7: specMIEEM-Bilder einer 5 at.-% La-dotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach 120 h Heizen bei 1570 K in Umgebungsatmosphäre: (b) $7,8 \text{ eV} \leq E_B \leq 3,3 \text{ eV}$

Reihe von Bildern ist in Abb. 6.7 dargestellt.

Die energetische Auflösung beträgt jeweils 1 eV bei einer räumlichen Auflösung von rund 200 nm; das Gesichtsfeld beträgt 50 μm . Die Bilder zeigen mittig eine große Insel. Bei großen Bindungsenergien ($E_B = 13,8 \text{ eV}$)

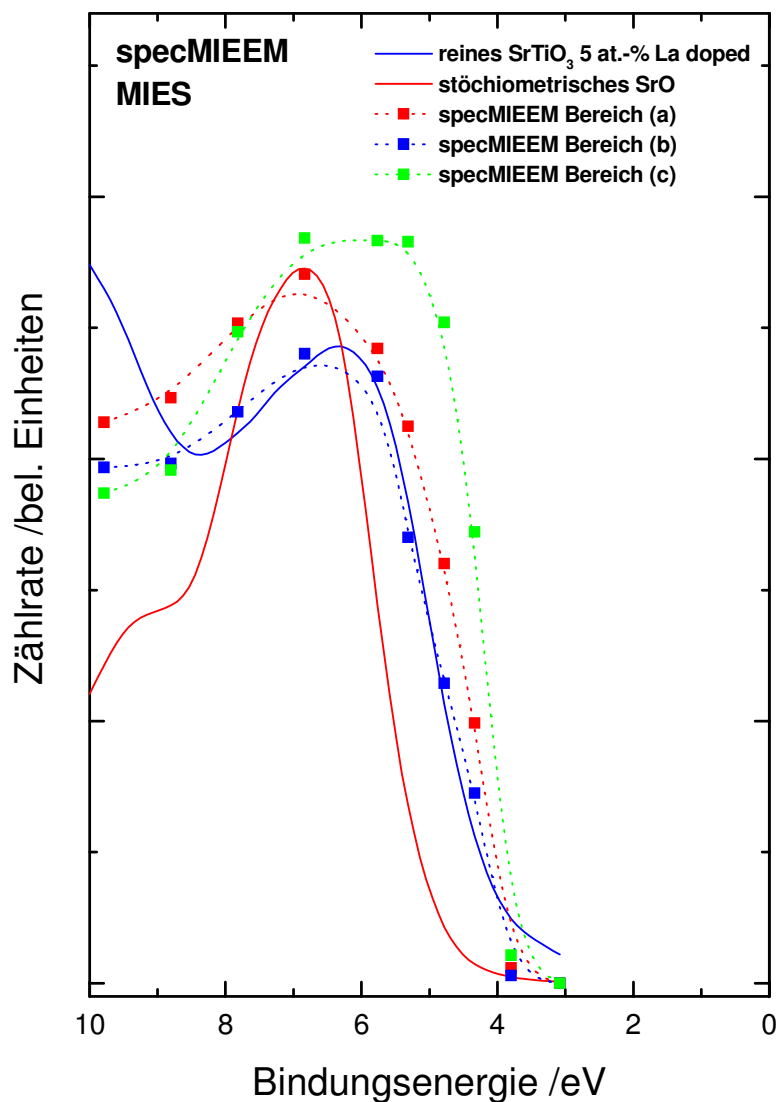


Abb. 6.8: Integrierte specMIEEM-Flächen der Bereiche (a), (b) und (c) im ersten Bild aus Abb. 6.8 im Vergleich mit den MIES-Spektren von reinem 5 at.-% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ und stöchiometrischem polykristallinem SrO (vgl. Kap. 3)

(Abb. 6.7(a)) und bei sehr kleinen Bindungsenergien ($E_B=3,8$ eV) (Abb. 6.7(b)) sind die 2-4 μm breiten Randzonen um die Inseln herum sehr deutlich zu erkennen. Darüber hinaus ist auch zu sehen, dass die elektronische Struktur von Inseln (Bereich (a)) und von Bereichen zwischen den Inseln (Bereich (b)) deutlich verschieden sein muss.

Aus der Bildserie in Abb. 6.7 können MIES-Spektren gewonnen werden, wenn man die für die verschiedenen Bindungsenergien E_B gemessene

Intensität an jeweils denselben Punkten gegen die Bindungsenergie aufträgt. Das ist in Abb. 6.8 geschehen. Gestrichelt dargestellt sind dort jeweils die über eine bestimmte Fläche integrierten Intensitäten. Die Integrationsflächen sind im ersten Bild der Abb. 6.7 dargestellt. Sie haben eine Größe von $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$ für die Bereiche (a) und (b) bzw. $1,1 \times 1,1 \mu\text{m}^2$ für den Bereich (c). Die so ermittelten specMIEEM-MIES-Spektren werden mit den MIES-Spektren von reinem $\text{SrTiO}_3(100)$ und SrO verglichen, die mit durchgezogenen Linien dargestellt werden. Zum besseren Vergleich wurden jeweilige Paare in gleichen Farben dargestellt.

Die blauen Kurven zeigen die Spektren der Region (b) im Vergleich mit denen von reinen $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen. Beide Spektren stimmen recht gut überein, so dass man folgern kann, dass die elektronische Struktur der Oberfläche zwischen den Inseln, verglichen mit der SDOS von reinem SrTiO_3 , von der Inselbildung selbst nicht wesentlich beeinflusst wird.

Die roten Kurven vergleichen stöchiometrisches SrO und die Spektren von der Insel (Bereich (a)) miteinander. Die Maxima der beiden Kurven fallen zusammen, jedoch ist das Spektrum der Insel (Region (b)) deutlich breiter. AES-Messungen ergaben, dass die Inseln aus Strontium und Sauerstoff bestehen. Insbesondere wurden keine für Restgase typischen Verschmutzungen wie Kohlenstoff gefunden. Deshalb kann man schließen, dass die Oberfläche der Inseln aus einem Sr-O -Komplex gebildet wird, der jedoch nicht vollständig SrO entspricht. Als wahrscheinlich erscheint die Bildung von Peroxiden auf der Oberfläche, die eine breite elektronische Struktur erwarten lassen. Darauf deuten ab-initio Kalkulationen für MgO_2 hin [Kant 00].

Die grüne Kurve repräsentiert die Randzonen um die Inseln (Bereich (c)). Sie ist deutlich breiter als die anderen Strukturen und weist eine deutlich zu kleinen Bindungsenergien hin verschobenen Einsatz auf. Szot et al. haben die Entmischung von SrTiO_3 -Kristallen während des Heizens in SrO - und TiO_2 -Anteile beschrieben [Szot 99, Szot 00]. Sie vermuten, dass die SrO -Anteile zur Bildung der Inseln dienen, während die TiO_2 -haltigen Phasen unterhalb der Oberfläche angesiedelt sind.

Die Bilder der Abb. 6.7 und 6.8 legen tatsächlich die Vermutung nahe, dass die beobachteten Randzonen Folge eines Materialverlustes von der

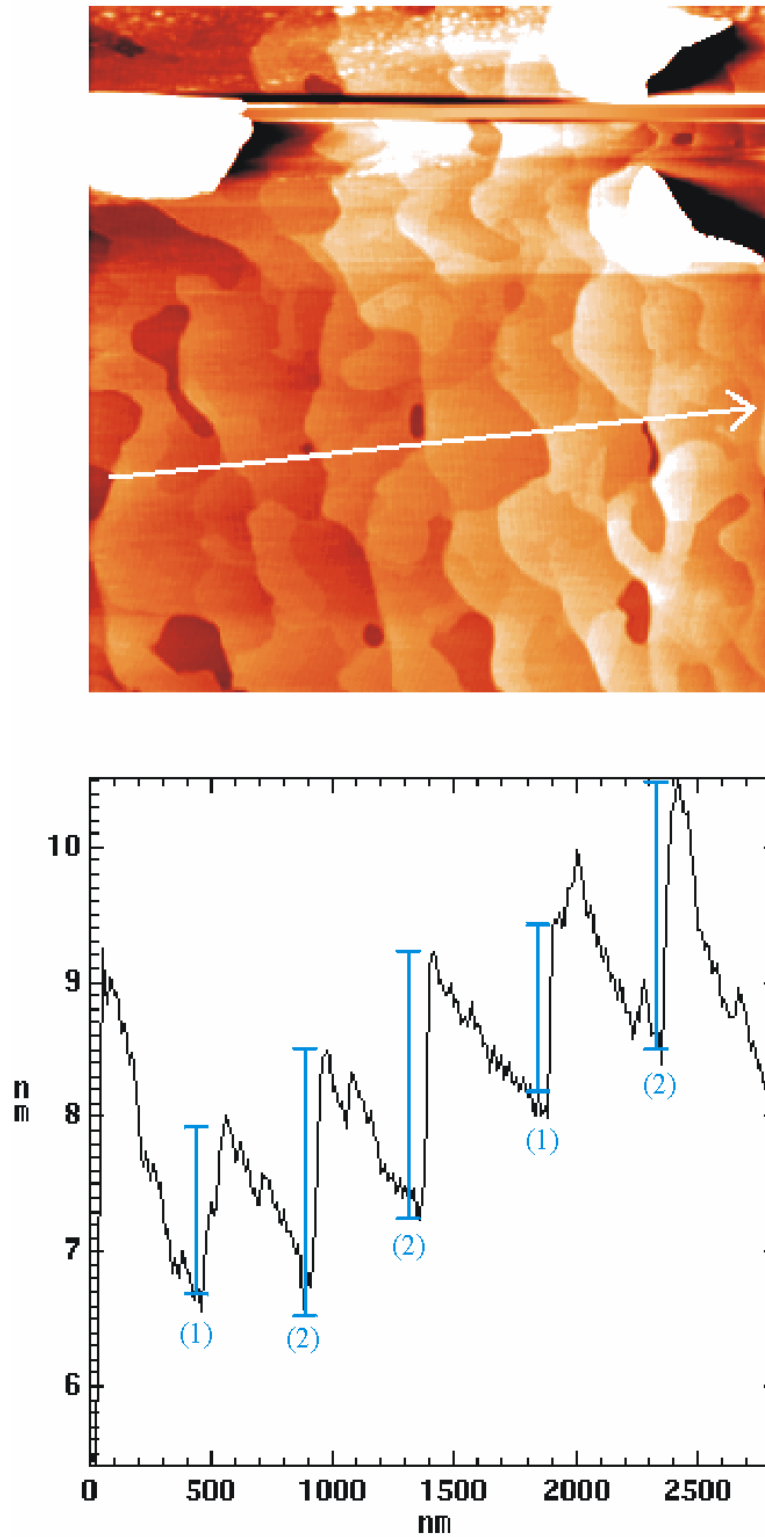


Abb. 6.9: 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K in Umgebungsatmosphäre für 2 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild

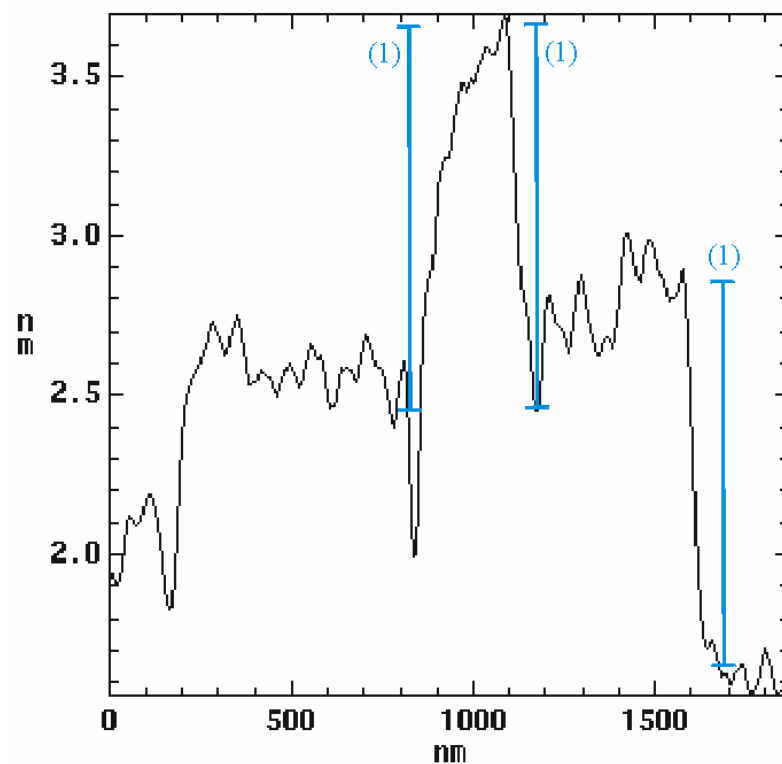
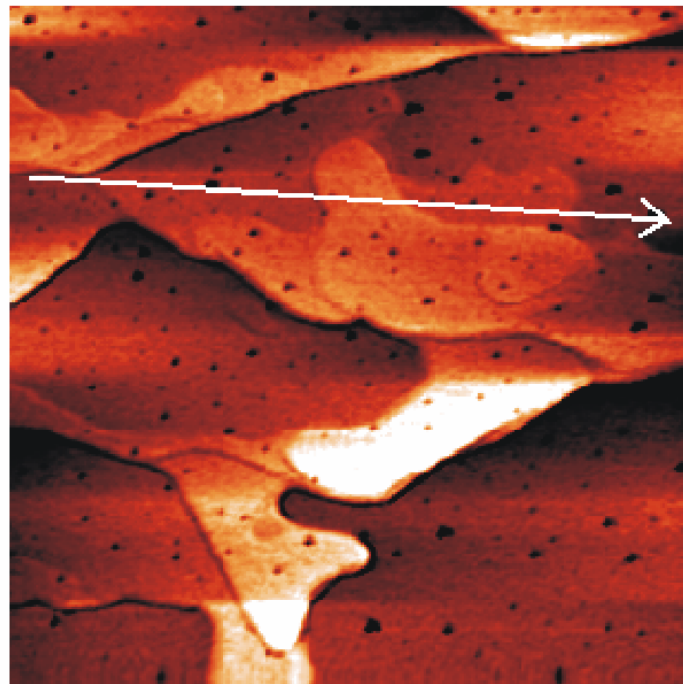


Abb. 6.10: 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K in Umgebungsatmosphäre für 25 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild

Oberfläche sind. Das würde bedeuten, dass die Bildung der Sr-O-haltigen Inseln auf Kosten der die Inseln umgebenden Regionen erfolgt, was der von Szot vorgeschlagenen Entmischung entspräche [Szot 99, Szot 00]. Die grüne

Kurve würde in dem Fall eine TiO_x -Phase oder einer TiO_x -reichen Phase ($x \approx 2$) in der Oberfläche repräsentieren. Tatsächlich sind die MIES-Spektren von TiO_2 im Bereich der O(2p)-Emission breiter und flacher als die der anderen Oxide wie z.B. SrO oder SrTiO_3 . Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Randzonen (Bereich (c)) von Ti-O-Phasen, wie beispielsweise TiO_2 , gebildet werden.

MIEEM und PEEM liefern eine laterale Auflösung im Bereich von 200 nm. Um die Oberflächentopographie mit höherer Auflösung im Nanometerbereich untersuchen zu können, bieten sich moderne Rastermikroskopiemethoden an. Abb. 6.9 zeigt das AFM-Bild der $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach zweistündigem Heizen bei 1570 K unter oxidierenden Bedingungen (künstliche Luft). Das AFM-Bild hat eine Größe von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Im oberen Bereich des Bildes sind drei Inseln zu erkennen, deren Abmessungen im Bereich von 1 μm liegen. Größere Inseln werden nach dieser Heizdauer noch nicht gefunden. Ihre Höhe liegt im Bereich von 100 nm und führt deshalb zu Schwierigkeiten beim Messvorgang zwischen den Inseln. Diese Inseln stellen offenbar die Anfänge der nach größerer Heizdauer beobachteten großen Inseln dar, die in Abb. 6.3 und Abb. 6.6 deutlich zu sehen sind. Im unteren Bereich des AFM-Bildes, der frei von Inseln ist, ist eine stark strukturierte Oberfläche zu sehen. Dieses Bild ist typisch für die gesamte Oberfläche und wird ähnlich an jeder untersuchten Stelle der Oberfläche gefunden. Die ungeheizte Oberfläche weist eine Stufendichte im Bereich von $(100 \text{ nm})^{-1}$ auf (wie hier nicht dargestellte AFM-Messungen an den unbehandelten Oberflächen zeigten), was einer Fehlorientierung der Oberfläche zur Kristallgeometrie von $0,3^\circ$ entspricht. Die in Abb. 6.9 beobachtete Stufendichte ist damit vergleichbar. Im unteren Bild der Abb. 6.9 ist das Tiefenprofil der im AFM-Bild dargestellten Linie wiedergegeben. Die dort sichtbaren Stufenhöhen sind typisch für den Kristall nach zweistündigem Heizen.

Man findet über den gesamten Kristall verteilt Stufen mit einer Höhe von rund 1,2 nm (bezeichnet mit (1)) und zu einem kleinen Teil Stufen mit einer Höhe von rund 2 nm (bezeichnet mit (2)). Daneben findet man sehr

vereinzelt Stufen mit einer Höhe von rund 2,8 nm. Andere Stufenhöhen werden nicht beobachtet. Die Einheitszelle des SrTiO_3 hat in (100)-Richtung eine Stufenhöhe von 0,391 nm [Wyck 65]. Offenbar hat auf der Oberfläche eine Umstrukturierung stattgefunden, die zu neuen Elementarzellen mit veränderten Stufenhöhen führt.

Nach weiterem Heizen bei 1570 K für insgesamt 25 h ist die gesamte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche von SrO-haltigen Inseln bedeckt, deren Abmessungen im Bereich von bis zu 50 μm liegen; die Bilder in Abb. 6.3 (optische Mikroskopie) und Abb. 6.6 (PEEM und MIEEM) zeigen dies.

Abb. 6.10 zeigt AFM-Bild und Linienprofil dieser Oberfläche aus einem Bereich zwischen den großen Inseln. Dieses Bild ist typisch für alle untersuchten Bereiche zwischen den Inseln auf dieser Oberfläche. Nach 25 h bei 1570 K finden sich verschiedene Stufenhöhen auf der Oberfläche. Vor allem finden sich jedoch wiederum häufig Stufen mit einer Höhe von rund 1,2 nm, die in Abb. 6.10 mit (1) bezeichnet sind. Darüber hinaus findet man einige Stufen mit Höhen von 2 nm.

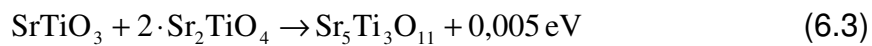
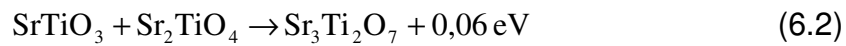
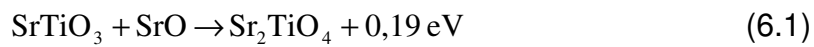
Im Phasendiagramm von Sr, Ti und Sauerstoff existiert eine Reihe möglicher stabiler Stöchiometrien. Ruddlesden und Popper identifizierten 1957 und 1958 die SrO-reicheren Phasen Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ und $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [Rudd 57, Rudd 58] (RP-Phasen). Sie entstehen z.B. beim Heizen einer Mischung

von SrCO_3 und TiO_2 im Verhältnis 3:2. Als weitere stabile Phasen sind heutzutage noch $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ und $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ bekannt [Wyck 65]. Diese Phasen können formal mit $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($0 \leq n \leq 5$) beschrieben werden, wie in Tab. 6-1 zusammengefasst dargestellt ist. Die Einheitszellen werden durch die SrO-Anreicherung nur in einer Richtung, hier mit c_0 bezeichnet,

$\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$			
n	Komp.	[Szot 99]	[Wyck 65]
–	SrTiO_3	0,399 nm	0,391 nm
1	Sr_2TiO_4	1,180 nm	1,260 nm
2	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	1,966 nm	2,038 nm
3	$\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2,750 nm	2,81 nm
4	$\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	3,540 nm	
5	$\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$	4,316 nm	

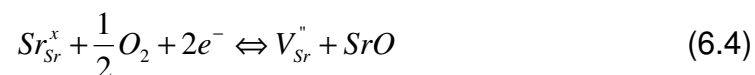
Tab. 6-1: Gitterkonstante c_0 der verschiedenen Ruddlesden-Popper-Phasen

vergrößert. Die anderen beiden Größen der Einheitszellen bleiben unverändert. Sr_2TiO_4 entsteht beispielsweise durch Einfügen einer zusätzlichen SrO-Lage in die SrTiO_3 -Zelle [Bihl xx]. $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ erhält man durch Einschieben einer zusätzlichen SrO-Lage zwischen zwei benachbarten SrTiO_3 -Einheitszellen [Rudd 58]. Szot et al. haben auf 120 h lang bei 1370 K geheizten Proben Stufenhöhen von 1,18 nm gefunden und dies der RP-Phase Sr_2TiO_4 zugeordnet [Szot 00]. Aktuelle theoretische Arbeiten belegen, dass die Bildung von RP-Phasen tatsächlich mit einem Energiegewinn verbunden sein können [Bihl xx]:



Szot et al. haben durch zusätzliche Experimente zeigen können, dass die unter oxidierenden Bedingungen geheizte, donatordotierte Oberfläche Sr sublimiert. Dazu wurde während des Heizvorgangs eine Fängerplatte vor der Probe montiert. Die Emission von Ti wurde bei dieser Dotierung unter oxidierenden Bedingungen dagegen nicht beobachtet.

Während des Heizens findet unter oxidierenden Bedingungen offenbar ein Prozess statt, der Sr aus dem SrTiO_3 -Kristall auslöst. Das ist Folge der Bildung von Strontium-Leerstellen an der Oberfläche, die wiederum durch das Zusammenwirken von Schottky-Gleichgewicht, Reduktionsgleichgewicht und der Elektronenkonzentration an der Oberfläche festgelegt werden [Helm 01]:



Die dabei an der Oberfläche erzeugten Strontium-Leerstellen diffundieren anschließend in den Kristall. An der Oberfläche verbleibt SrO, dass sich in SrO-reichen RP-Phasen oder SrO-Inseln wiederfindet. Sr oder SrO wird teilweise offenbar sogar von der Oberfläche desorbiert. Die höheren RP-

Phasen mit $n \geq 2$ sind thermisch offenbar nicht stabil wie Gl. (6.2) und Gl. (6.3) zeigen. Die RP-Phase $n=1$ dagegen scheint stabil zu sein (siehe Gl. (6.1)). Wahrscheinlich deshalb beobachtet man im Wesentlichen Sr_2TiO_4 auf der Oberfläche zwischen den Inseln. Wie in Kap. 9.2 gezeigt wird, wird im thermischen Gleichgewicht die durch die Donatoren erzeugte

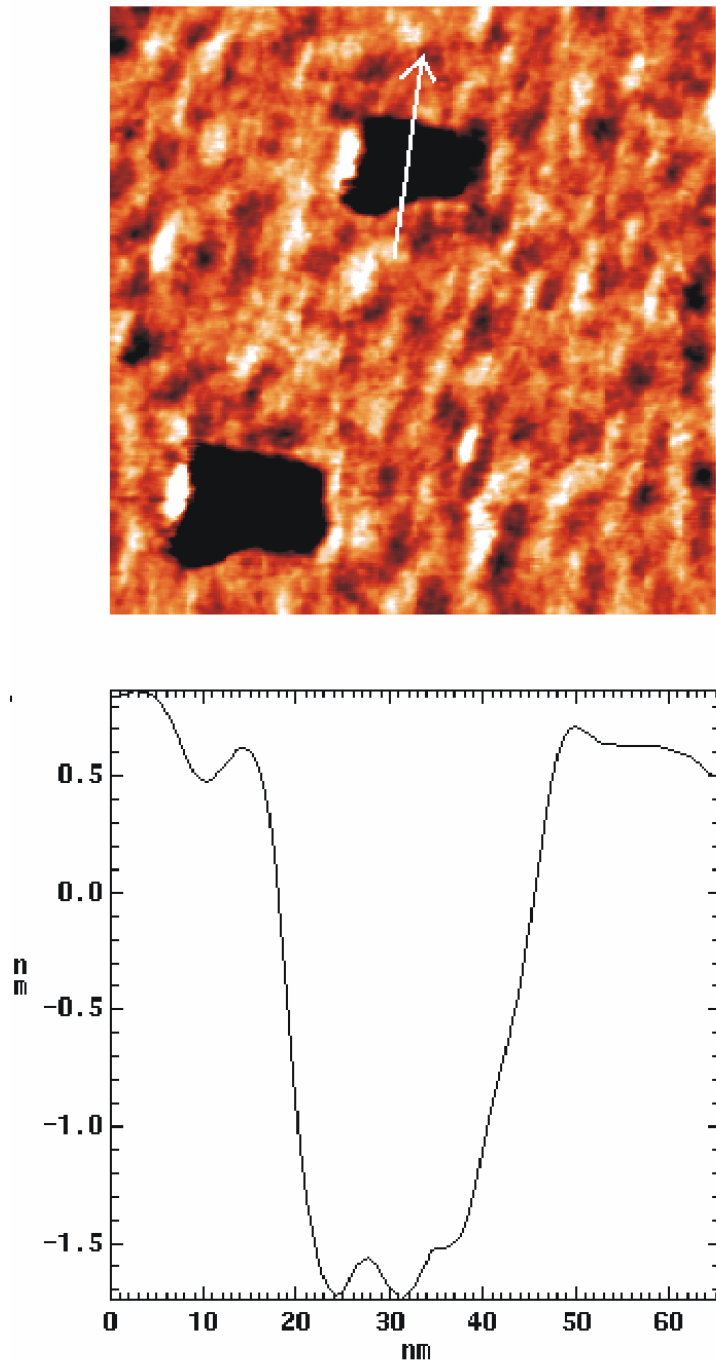


Abb. 6.11: 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K in Umgebungsatmosphäre für 25 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild

Überschussladung im Wesentlichen durch die Bildung von Strontium-leerstellen kompensiert. Nach Gl. (9.8) gilt:

$$[D^\bullet] \approx 2 \cdot [V_{Sr}^{\prime\prime}] \quad (6.5)$$

Die dadurch bedingte Verschiebung im Schottky-Gleichgewicht (Gl. (9.8)) kann wegen der hohen Mobilität der Sauerstoffatome einerseits und der wegen der oxidierenden Bedingungen großen Verfügbarkeit von Sauerstoffmolekülen aus der Umgebung andererseits leicht erreicht werden. Ein zusammenfassendes Modell dazu wird in Kap. 6.5 vorgestellt.

Noch nicht diskutiert, aber auf allen diesen Oberflächen nach dem Heizen für mehr als 20 h zu finden, sind die schwarzen Flecken auf den Inseln. Abb. 6.11 zeigt das AFM-Bild eines solchen Flecks, der auf einer Insel liegt. Das Bild zeigt eine Größe von $200 \times 200 \text{ nm}^2$.

Im unteren Bereich des Bildes ist das durch den oberen Fleck führende Linienprofil zu sehen. Es handelt sich bei den schwarzen Flecken um Löcher, die typische Abmessungen im Bereich von einigen 10 nm haben. Die angezeigte Tiefe kann zu gering gemessen sein. Bei solchen Messungen spielt die Geometrie der AFM-Spitze eine entscheidende Rolle, über die jedoch leider keine Aussagen gemacht werden kann. Die schwarzen Flecken sind Folge der Desorption von Material aus der Oberfläche. Wegen der in Tab. 9-1 vorgestellten Defektenergien ist es wahrscheinlich, dass Sr, Ti und O im stöchiometrischen Verhältnis als SrTiO_3 desorbiert werden.

6.3.2 0,1at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$

Abb. 6.12 und 6.13 zeigen die 0,1 at.-%-dotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche mit einer Bildgröße von $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ bzw. $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$ nach zweistündigem Heizen bei 1270 K. Die Probe wurde an synthetischer Luft geheizt, die aus 80% N_2 und 20% O_2 besteht und wasserfrei ist. Die gesamte Oberfläche ist bedeckt mit kleinen Inseln mit typischen Dimensionen von bis zu 20 nm Durchmesser und 2 nm Höhe. Die Stufenhöhe des Kristalls bleibt ansonsten unverändert bei rund 0,4 nm (markiert jeweils durch die blauen, jeweils mit (0) bezeichnete Linien), was dem ungestörten SrTiO_3 entspricht (siehe Tab. 6.1).

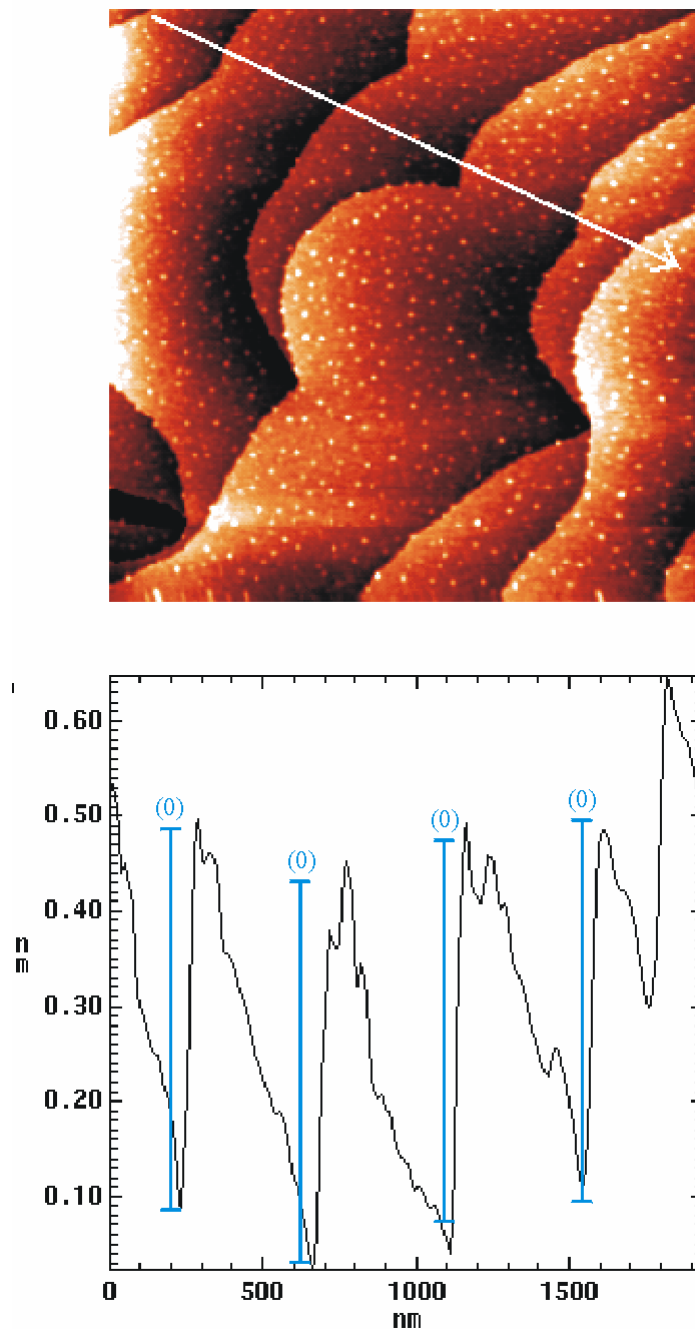


Abb. 6.12: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 2 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild

Über den gesamten Kristall verteilt werden nur Stufen dieser Höhe gefunden. Spektroskopisch (MIES und UPS) ist diese Oberfläche nicht vom reinen SrTiO_3 unterscheidbar.

Weiteres Heizen führt zu einer Agglomeration der Inseln, ohne dass weitere Inseln gebildet werden. Die Inseln richten sich an den Stufenkanten aus, für die entweder Höhen von rund 0,4 nm oder in einigen Fällen rund

1,2 nm gefunden werden. Abb. 6.14 zeigt ein $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Bild der Oberfläche nach Heizen auf 1270 K für 5 h. Die Durchmesser der Inseln betragen bis zu 50 nm bei Höhen bis zu 5 nm. Weiteres Heizen führt zur Vergrößerung der Inseln, ohne dass die Bildung neuer Inseln beobachtet wird.

Abb. 6.15 zeigt die 0,1 at.-%-dotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach Heizen

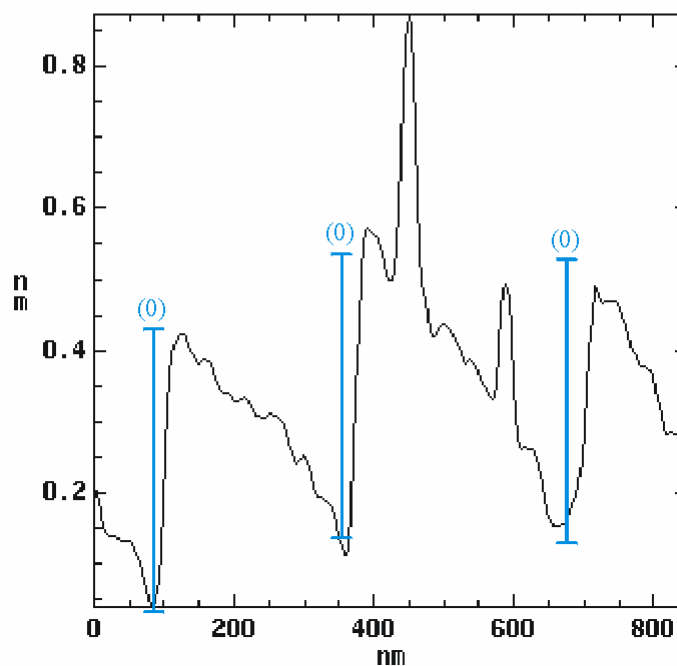
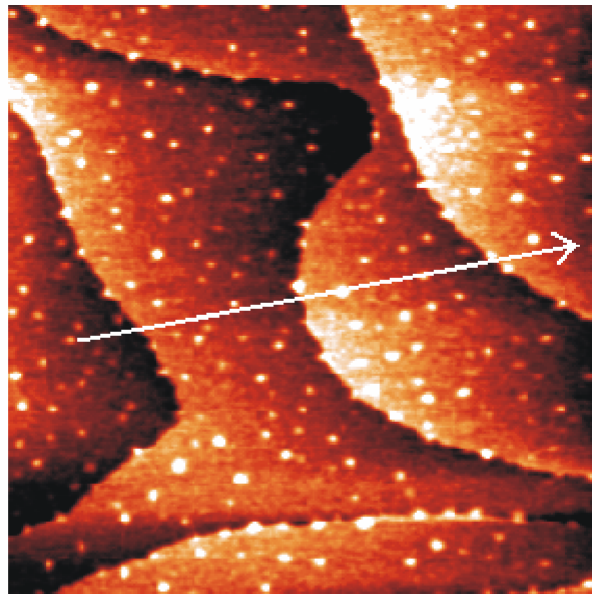


Abb. 6.13: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270K in synthetischer Luft für 2 h; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild

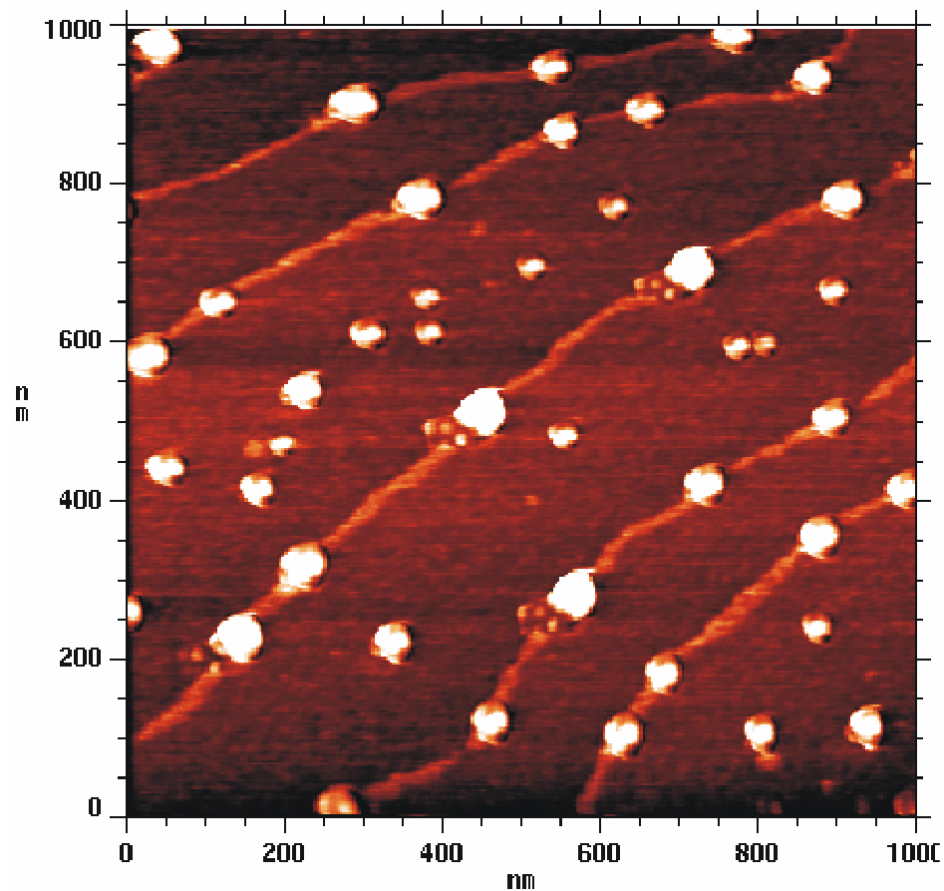


Abb. 6.14: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 5 h

in synthetischer Luft für 40,5 d, das entspricht 972 h. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, werden auf der Oberfläche keine kleinen Inseln mehr gefunden, sondern ausschließlich große Inseln. Eine solche Insel ist in der Abb. 6.15 zu sehen. Sie hat Abmessungen von ungefähr $250 \times 800 \text{ nm}^2$ und eine Höhe von rund 25 nm. Offenbar ist diese Insel aus der Agglomeration kleiner Inseln entstanden. Sie ist an einer Stelle der Oberfläche lokalisiert, an der mehrere Stufen aufeinander treffen.

Die neben der Insel sichtbaren, und im Höhenprofil dargestellten, Stufenhöhen entsprechen keinem der bisher beobachteten Werte. Sie liegen im Mittel bei rund 0,3 nm und passen zu keiner der Rudlesden-Popper-Phasen.

Abb. 6.16 zeigt die AES-Tiefenprofilanalyse an dieser Probe. Die relativen Anregungswahrscheinlichkeiten wurden einkalkuliert, so dass die prozentualen Werte den tatsächlichen relativen Anteilen im Kristall entsprechen.

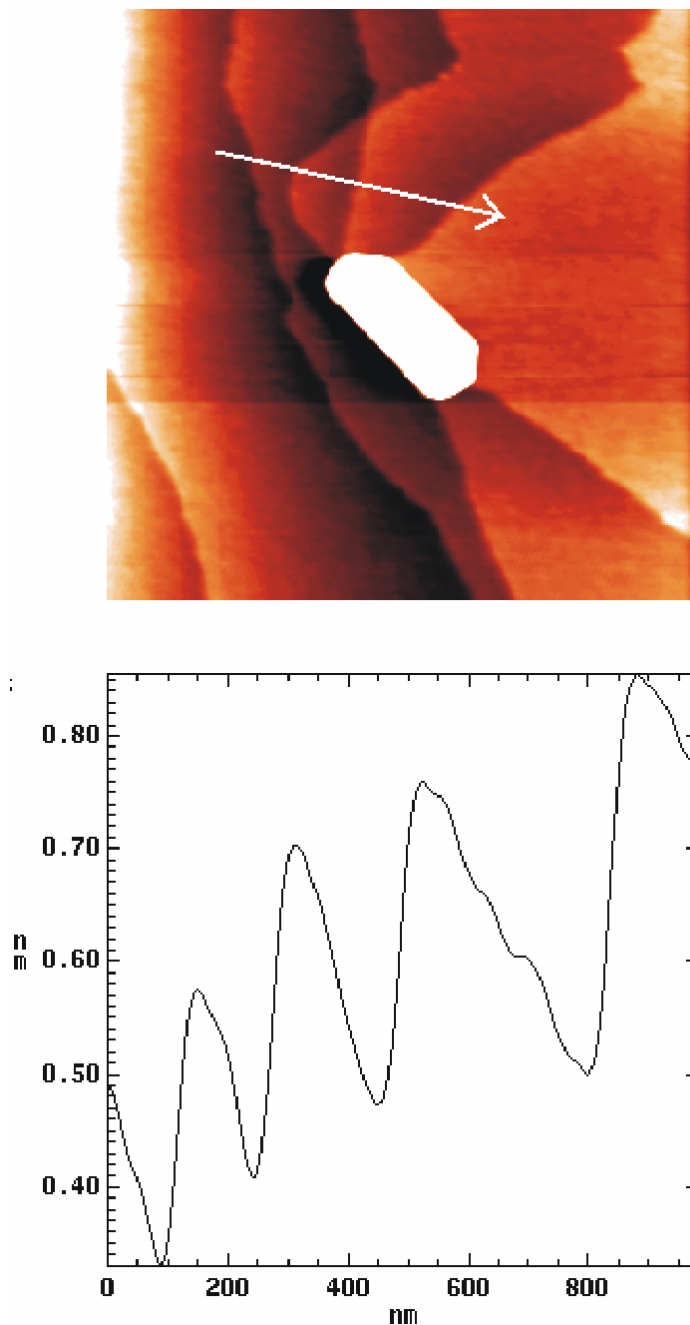


Abb. 6.15: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 42,5 d; oben: AFM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im AFM-Bild

In einer Tiefe von rund 30 nm erreichen die Werte ihr stöchiometrisches Verhältnis. Die Werte der Oberfläche bei 0 nm werden durch Anteile C-haltiger Moleküle auf der Oberfläche reduziert, die Folge des Transports zur AES-Anlage sind. Deshalb scheint die SrTiO_3 -Stöchiometrie hier gestört. Deutlich sichtbar ist aber, dass der Sr-Anteil verglichen mit dem Ti-Anteil

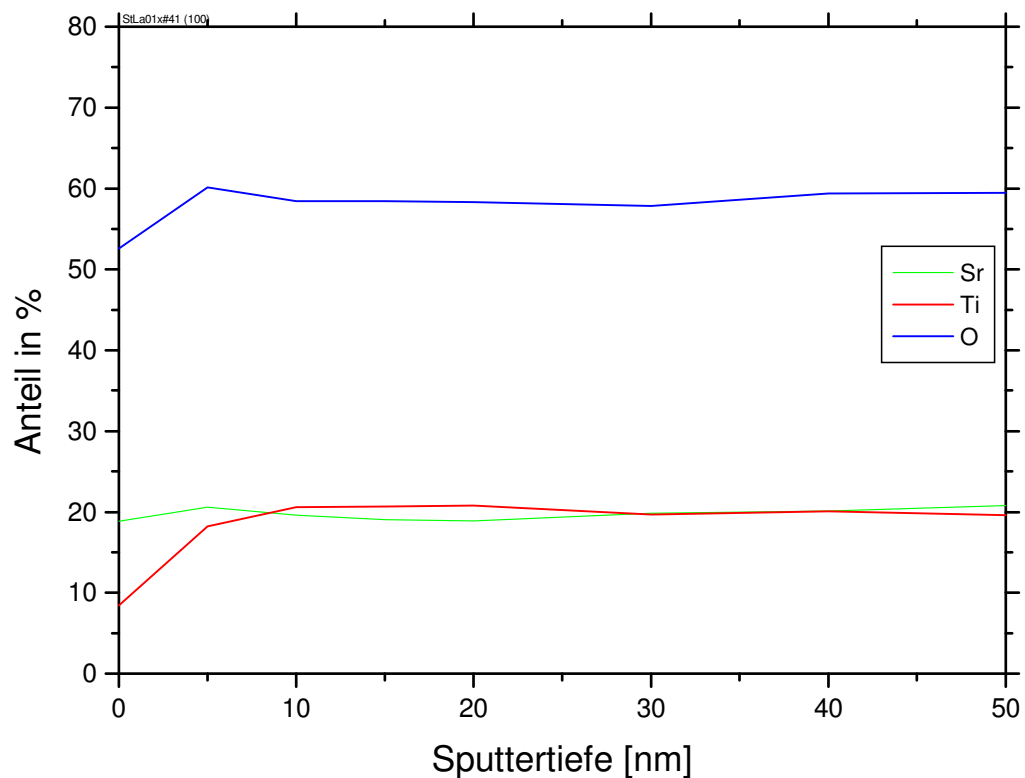


Abb. 6.16: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K in synthetischer Luft für 42.5 d: AES-Tiefenprofilanalyse

erheblich höher ist. Das bedeutet, dass an der Oberfläche der Sr-Anteil, integral gemessen, erhöht ist.

Bei der 5%-dotierten Probe wurde beobachtet, dass rund um die, dort im Gegensatz zum vorliegenden Fall sehr großen, SrO-Inseln, eine SrO-arme Phase existiert, die spektroskopisch einer Ti-O-haltigen Phase entspricht. Die hier beobachtete Stufenhöhe von 0,3 nm könnte der des TiO_2 entsprechen, die 0,296 nm beträgt [Wyck 65]. Der bei AES analysierte Fleck hat eine Fläche von 1 mm^2 , so dass die gemessene Erhöhung des Sr-Anteils offenbar Folge der Anreicherung von Sr in den SrO-Inseln ist.

Die schwach dotierte Probe zeigt also, wie auch die stark dotierte Probe, unter oxidierenden Bedingungen die Formation von Sr-O-Komplexen auf der Oberfläche. Die dazu führenden Mechanismen wurden im Kap. 6.3.1 bereits dargestellt. Auf der schwach dotierten Probe wird jedoch deutlich weniger Sr auf der Oberfläche gefunden als bei der hoch dotierten. Das wird in Gl. (6.4) bereits beschrieben: im thermodynamischen Gleichgewicht wird die

Überschussladung der Donatoren durch Eigenakzeptorbildung in Form von Sr-Leerstellen kompensiert.

Undotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen zeigen auch das Wachstum kleinerer SrO-Inseln, ähnlich zu den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen. Auf die Darstellung wird deshalb verzichtet.

Eine ausführliche zusammenfassende Diskussion aller Ergebnisse für SrTiO_3 und die Formulierung eines konsistenten Modells findet sich in Kap. 6.5.

6.4 Reduzierende Bedingungen

Zum Verständnis der ablaufenden Mechanismen, insbesondere um den Einfluss der umgebenden Atmosphäre abzuschätzen, wurden alle in Kap. 6.3 vorgestellten Experimente unter gleichen Bedingungen im Vakuum durchgeführt. Während des Heizens war der Druck immer besser als $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Bei allen MIES/UPS-Messungen für beide Dotierungen wurden während der jeweiligen Heizprozeduren Mo-Träger im Ultrahochvakuum gegenüber der jeweiligen Probe in einem Abstand von einigen cm montiert. Nach jeder Heizperiode wurden diese Proben entnommen und mit AES analysiert. Es wurde bei allen diesen Untersuchungen gefunden, dass die Oberflächen Ti sublimieren. Sr- oder La-Anteile wurden nicht emittiert. Diese Beobachtung steht in Gegensatz zur Desorption von Sr, die unter oxidierenden Bedingungen in einem vergleichbaren experimentellen Aufbau von Szot et al. gefunden wurde [Szot 00]. Dieser Sachverhalt wird im Rahmen der Formulierung eines Modells in Kap. 6.5 diskutiert werden.

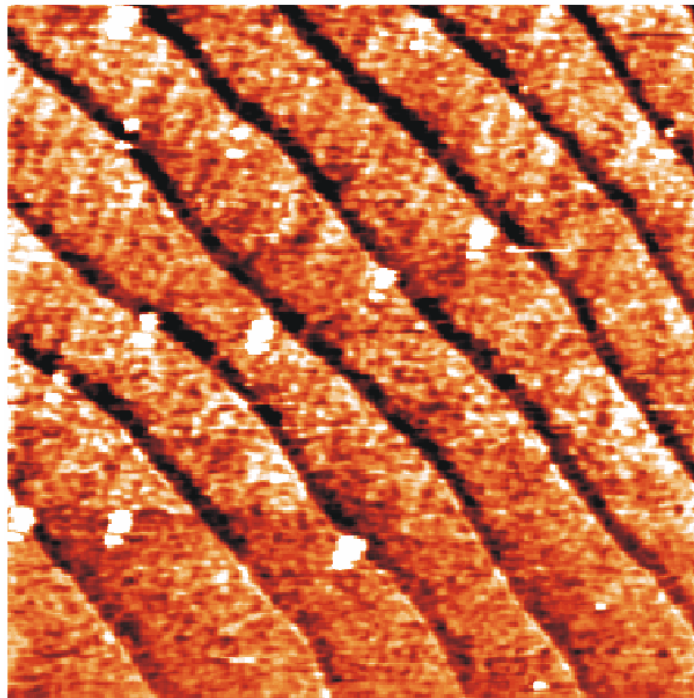


Abb. 6.17: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für 5h: STM-Bild ($500 \times 500 \text{ nm}^2$)

6.4.1 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$

Abb. 6.17 zeigt das STM-Bild der $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach Heizen auf 1270 K für 5 h im Vakuum. Das Bild zeigt einen Ausschnitt mit einer Größe von $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Dieses Bild ist typisch für die gesamte Oberfläche.

Über die gesamte Oberfläche verteilt werden Stufen einer Höhe von rund 0,3 nm gefunden, die nicht einer SrTiO_3 -Oberfläche oder dazu gehörenden

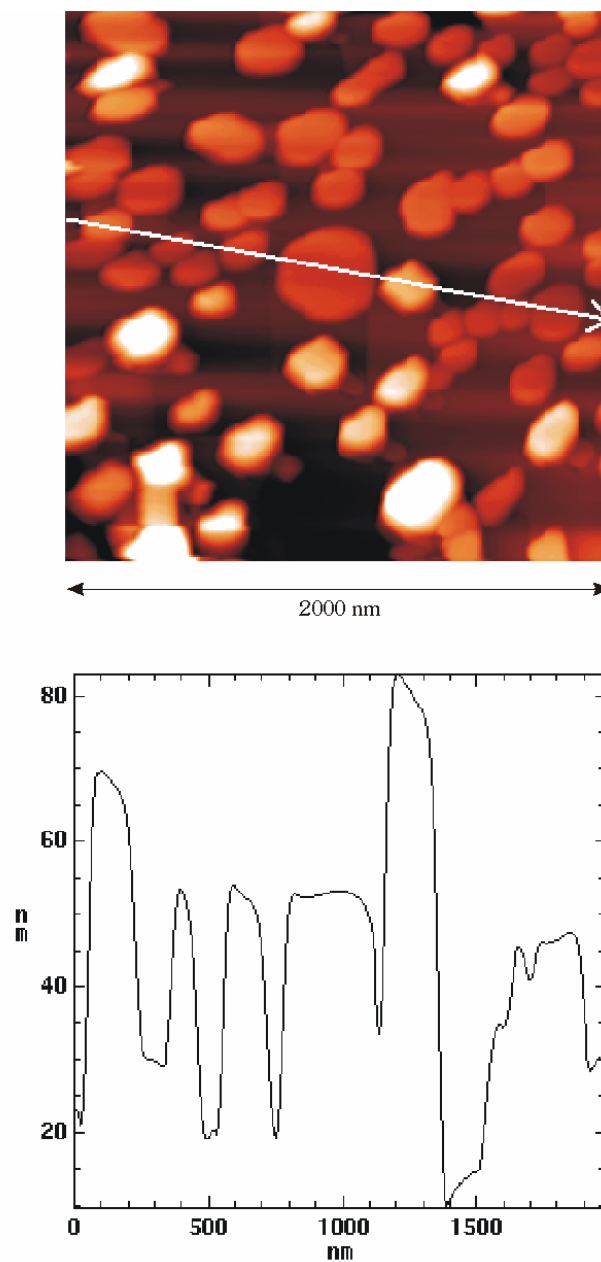


Abb. 6.18: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K unter reduzierenden Bedingungen für 42,5 d; oben: STM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im STM-Bild

Ruddlesden-Poppers-Phasen zugeordnet werden können. Szot et al. haben die Formation von TiO_x -Phasen ($x=1,2$) an solchen Oberflächen unter reduzierenden Bedingungen beobachtet [Szot 99, Szot 00]. Es kann deshalb angenommen werden, dass die Stufenhöhe Folge einer TiO_2 -Anreicherung an der Oberfläche ist; die Stufenhöhe von TiO_2 in [001]-Richtung beträgt 0,296 nm [Wyck 65]. Dafür spricht auch die beobachtete Ti-Desorption von der Oberfläche. Die Stufendichte beträgt rund $(100 \text{ nm})^{-1}$, was einer Fehlorientierung zwischen Oberfläche und Kristallebenen von $0,25^\circ$ entspricht. Auf der Oberfläche finden sich vereinzelt Inseln mit typischen Abmessungen von 10 nm bis 20 nm.

Abb. 6.18 zeigt das STM-Bild der Oberfläche nach Heizen auf 1570 K unter reduzierenden Bedingungen für 20 h und eine, wie eingezeichnet, durchgeführte Höhenprofilanalyse. Das Bild zeigt einen Ausschnitt mit einer Größe von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Die Anzahl der Inseln ist deutlich größer geworden; ihre Größen liegen zwischen 20 nm und 200 nm und ihre Höhen zwischen 10 nm und 60 nm. Größere, vereinzelt auftretende Inseln können wegen der Limitierung der messbaren Stufenhöhen auf 150 nm des Gerätes nicht analysiert werden. Auch für diese Oberfläche wurden Stufenhöhen von rund 0,3 nm und vereinzelt 0,6 nm gefunden, die wahrscheinlich ebenfalls der Bildung von TiO_2 zugeordnet werden können.

Abb. 6.19 zeigt auf der linken Seite ein SEM-Bild mit den Abmessungen $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ der Oberfläche, die für 40 h bei 1570 K geheizt wurde (a). Die meisten der kleinen Inseln, die für kleinere Heizperioden beobachtet werden konnten, sind verschwunden und offenbar zu den hier sichtbaren großen Inseln agglomeriert. An den markierten Stellen wurden AES-Spotprofil-Analysen durchgeführt, die in Abb. 6.19(b) und (c) dargestellt sind; die AES-Spektren sind jeweils mit den relativen Empfindlichkeiten gewichtet, so dass diese Darstellung jeweils den tatsächlichen prozentualen Anteil des jeweiligen Elements angibt. Die Tiefenprofilanalyse zwischen den Inseln (b) zeigt eine starke Ti-Reduktion in Oberflächennähe. In einer Tiefe von rund 8 nm erreicht die Probe ihr stöchiometrisches Verhältnis ($\text{Sr}:\text{Ti}:\text{O} \approx 1:1:3$). Im Gegensatz dazu zeigt das AES-Spektrum der Insel fast ausschließlich Ti- und

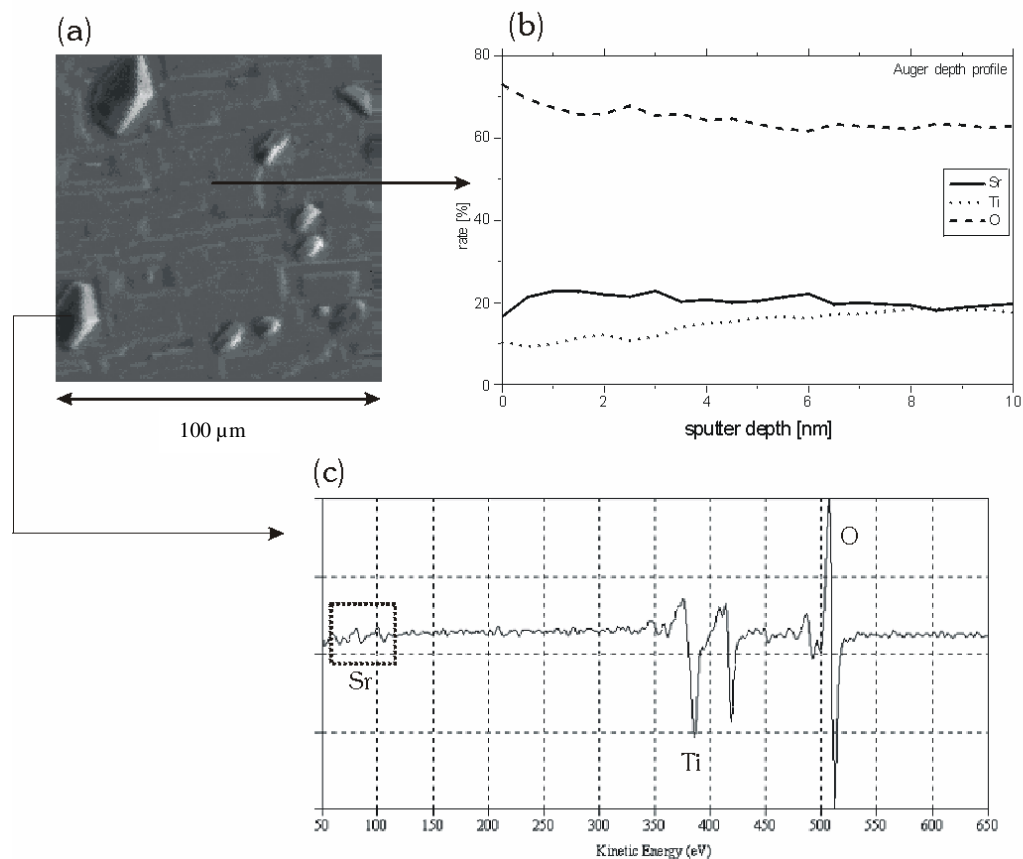


Abb. 6.19: 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1570 K unter reduzierenden Bedingungen für 40 h; SEM-Bild ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) (a), AES-Tiefenprofilanalyse zwischen den Inseln (b) und AES-Analyse auf der Insel (c) (aus [Gunh 02a])

O-Anteile; die Position möglicher Sr-Strukturen ist angedeutet. Es ist offensichtlich, dass die Inseln aus Titan und Sauerstoff bestehen. Die Stöchiometrie der Inseln konnte unter Berücksichtigung der jeweiligen Sensitivitätsfaktoren zu $(39,1 \pm 1,5)\%$ Ti und $(60,9 \pm 1,5)\%$ O bestimmt werden, das entspricht dem Ti_2O_3 . Die Ti-Anreicherung in den Inseln ist Folge einer Verarmung der obersten Kristallschichten bis zu einer Tiefe von 8 nm.

Abb. 6.20 zeigt MIES-Spektren (a) und UPS-Spektren (b) der schwach dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche, die im Ultrahochvakuum bei 1270 K die, wie jeweils angegeben, für verschiedene Zeiträume geheizt wurden. Die Austrittsarbeit der Oberfläche ist 2,4 eV. Bei solchen Austrittsarbeiten sind MIES-Spektren in der Regel durch Auger-Abregung (AD) verursacht. Es gibt jedoch sehr aktuelle Hinweise auf eine He^* -induzierte dynamische Kationenreduktion, die einen weiteren Prozess ermöglicht [Maus 02]. Das He^*2s -Elektron wird resonant in ein $\text{Ti}3d$ -Orbital der Oberfläche transferiert

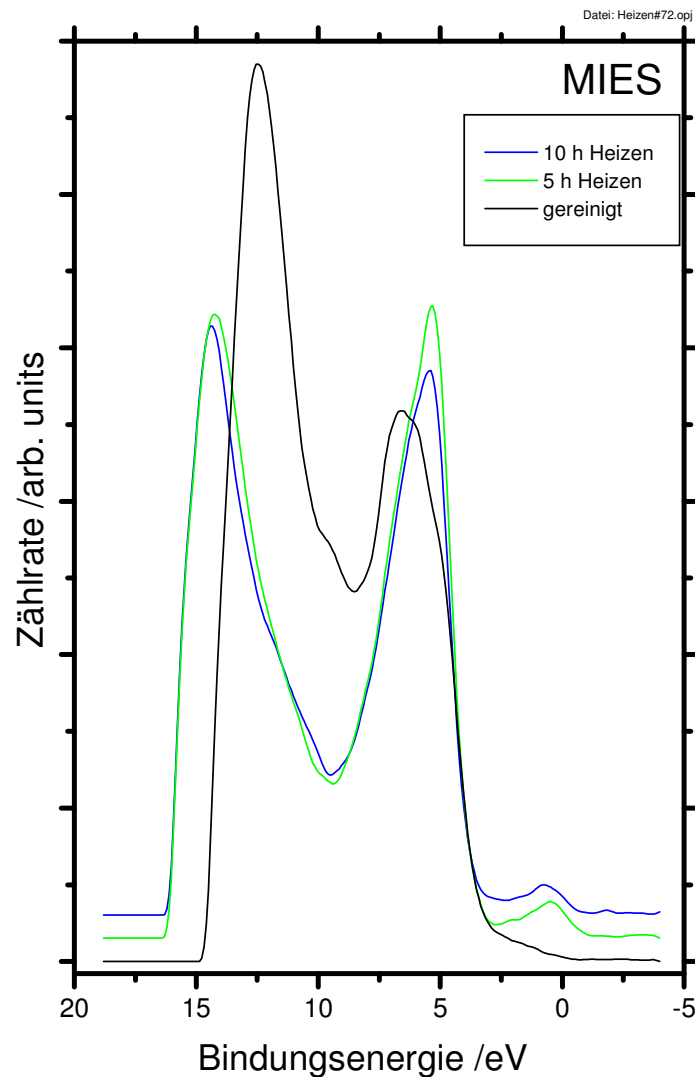


Abb. 6.20 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ während des Heizens auf 1270 K im Vakuum für verschiedene Zeiten: (a) MIES-Messungen

und lokalisiert an einem Defekt. Im nächsten Schritt füllt in einem Auger-Neutralisations-Prozess ein Elektron der Oberfläche das $\text{He}1s$ -Orbital während gleichzeitig das lokalisierte $\text{Ti}3d$ -Elektron emittiert wird. Dieser AN-Prozess sorgt für die beobachtete Verschiebung des Valenzbandmaximums zwischen MIES- und UPS-Spektrum, die bei SrTiO_3 rund 1,2 eV beträgt. Um UPS-, STS- und MIES-Spektren vergleichen zu können, wurden die Spektren in Abb. 6.20 jeweils um 1,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben. Details zu diesem Prozess und zur Interpretation der MIES-Spektren von $\text{SrTiO}_3(100)$ auf der Basis von ab-initio-Rechnungen finden sich in [Maus 02].

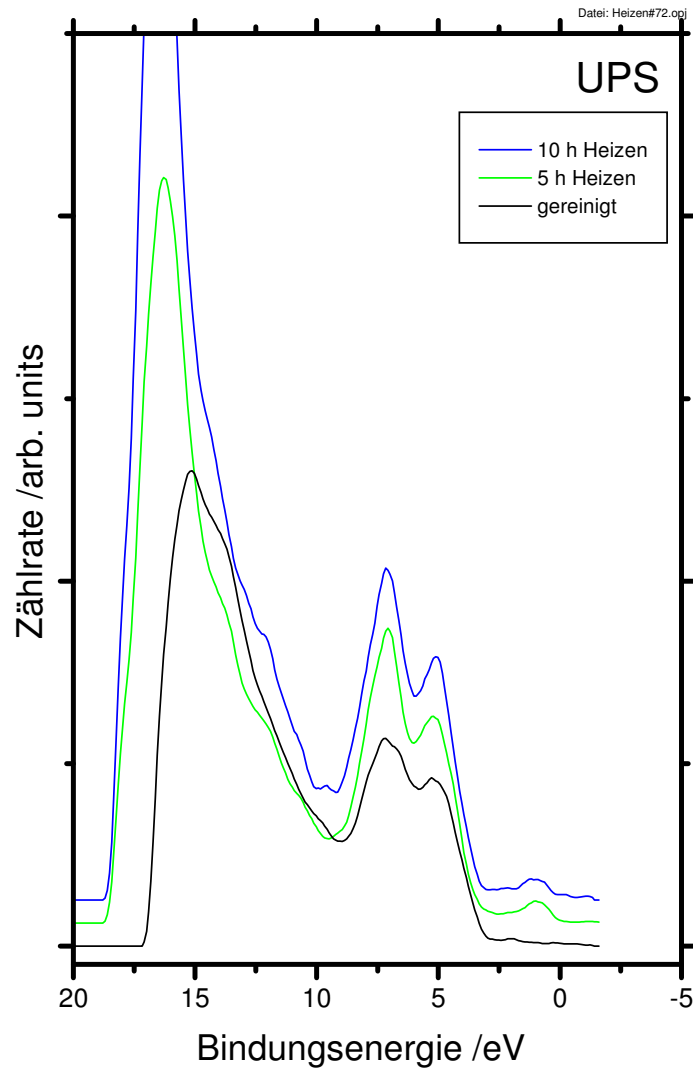


Abb. 6.20 0,1 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ während des Heizens auf 1270 K im Vakuum für verschiedene Zeiten: (b) UPS-Messungen

MIES zeigt eine dominante Struktur bei $E_B=5,2$ eV mit einer Halbwertsbreite FWHM von 3,2 eV; UPS zeigt ein Dublett bei $E_B=5,0$ eV und $E_B=7,1$ eV. Mit Ausnahme der Beiträge bei kleineren Bindungsenergien unterhalb 3 eV entsprechen die Spektren bereits publizierten MIES- und UPS-Spektren [Maus 02, Henr 94]. Bereits nach 5-stündigem Heizen bei 1270 K zeigen MIES und UPS Beiträge im Bereich der Bandlücke bei $E_B=0,6$ eV (MIES) bzw. $E_B=1,0$ eV (UPS). Diese Strukturen sind nach dieser Heizdauer bereits gesättigt. Die UPS-Struktur kann besetzten Ti3d-Orbitalen zugeordnet werden; vergleichbare Ergebnisse wurden bereits publiziert [z.B. Maus 02, Hira 93]. Für inselfreie SrTiO_3 -Oberflächen wurde bisher jedoch

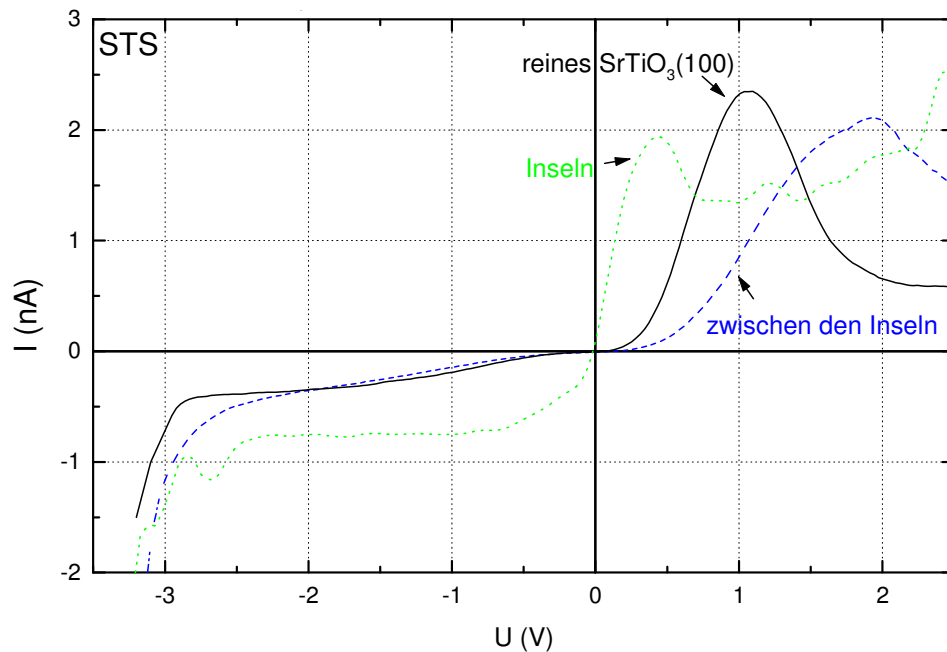


Abb. 6.21 STS-Spektren von geheiztem 0,1 at.-% La-dotiertem und sauberem SrTiO_3 (100):
(a) $I(V)$ - Spektren

keine vergleichbare MIES-Struktur wie die bei $E_B=0.6$ eV gefunden. Es kann deshalb vermutet werden, dass er durch die Inseln selbst hervorgerufen wird.

Abb. 6.21 zeigt STS-Spektren (I/V -Kurven in (a) und dI/dV -Kurven in (b)) aus einer Region zwischen den Inseln aus Abb. 6.18, von den Inseln selbst und zum Vergleich einer sauberen, unbehandelten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche. Vergleichbare Spektren erhält man für alle Inselgrößen und Heizdauern. Die Spektren zeigen jeweils auf ihrer linken Seite die besetzten Zustände, so dass diese Darstellung mit den MIES- und UPS-Spektren direkt verglichen werden kann. Die Spektren für das saubere SrTiO_3 zeigen eine Bandlücke von 3,2 eV. Das Fermi-niveau ist wegen intrinsischer Schottkydefekte an die Unterkante des Leitungsbandes gebunden. Diese Beobachtungen entsprechen publizierten Werten und Beobachtungen [Henr 94, Moos 97a]. Die schwache Struktur um -1 eV (entspricht $E_B=1$ eV) wird, wie oben bereits diskutiert, durch besetzte Ti3d-Orbitale als Folge von Defekten verursacht.

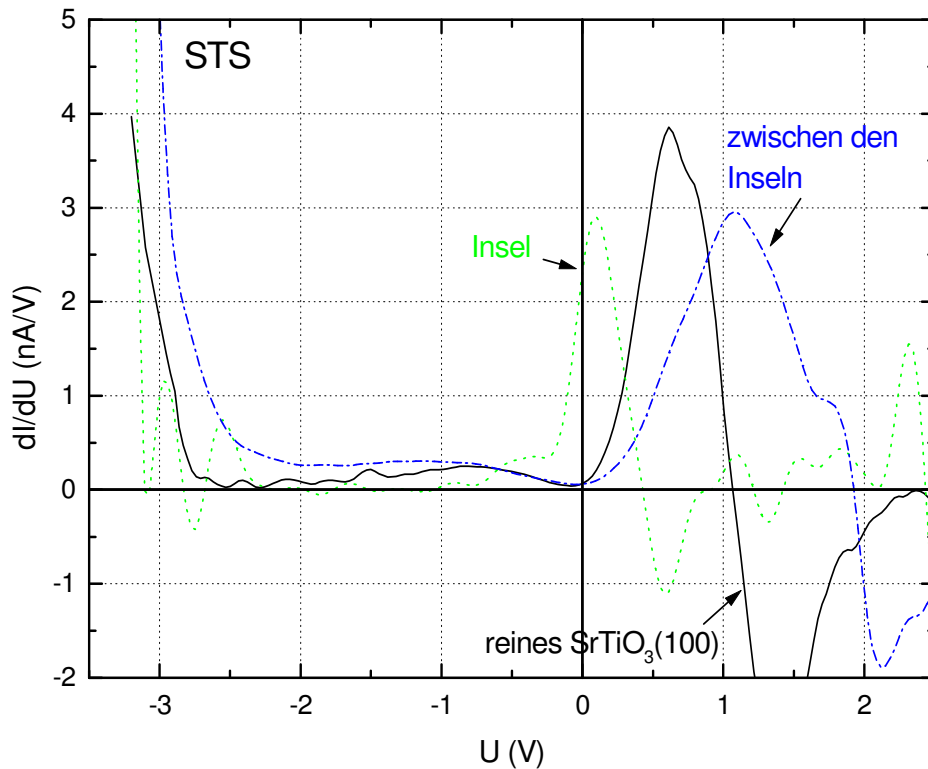


Abb. 6.21 STS-Spektren von geheiztem 0,1 at.-% La-dotiertem und sauberem SrTiO_3 (100):
(b) $dI/dV(V)$ - Spektren

Das differenzierte STS-Spektrum (b) zeigt jedoch, dass es sich um einen Isolator handelt, weil die Intensität an der Fermikante ($U=0$) verschwindet.

STS zwischen den Inseln zeigt ebenfalls das Verhalten eines Isolators mit einer Bandlücke von rund 3,5 eV. Auch hier finden sich Ti3d-induzierte Strukturen um -0,4 V. Die Position des Valenzbandmaximums stimmt mit dem des reinen SrTiO_3 überein. Deshalb ist zu erwarten, dass sich die MIES-Spektren der reinen Oberfläche und den Bereichen zwischen den Inseln nicht sehr voneinander unterscheiden. Die Inseln selbst zeigen im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen ein metallisches Verhalten: an der Fermikante ist eine sehr deutliche Intensität zu erkennen.

Aus dem Vergleich der AES-, STS- und MIES-Spektren kann geschlossen werden, dass die MIES-Struktur bei $E_B=0,6$ eV und die STS-Struktur bei $E_B\approx 0,4$ eV dieselbe elektronische Zustandsdichte repräsentieren und von Ti_2O_3 verursacht werden. Der Vergleich mit den in Kap. 5 vorgestellten

Experimenten an $\text{TiO}(100)$ -Oberflächen zeigt, dass die für $\text{TiO}(100)$ -Oberflächen beobachtete MIES-Struktur bei $E_B=0,8$ eV eine kleinere Halbswertsbreite hat und von einem weiteren MIES-Peak bei $E_B=8,1$ eV begleitet würde, der hier nicht auftritt.

Eine zusammenfassende Diskussion aller Ergebnisse unter reduzierenden Bedingungen und die Formulierung eines Modells findet sich in Kap. 6.5. Eine vertiefte Diskussion dieser Ergebnisse findet sich in [Gunh 02a].

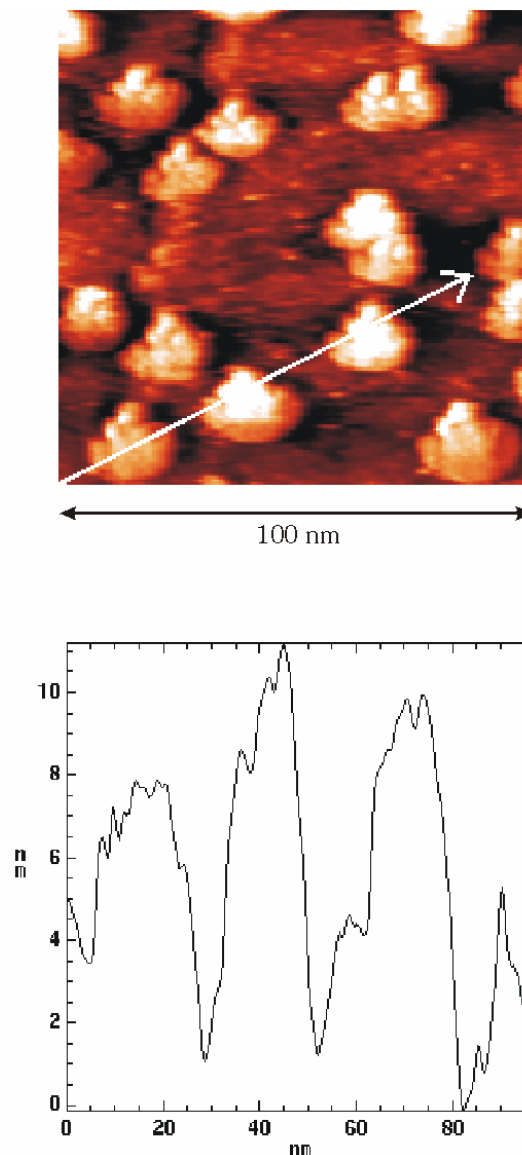


Abb. 6.22: 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für 150 h; oben: STM-Bild, unten: Höhenprofil der Linie im STM-Bild

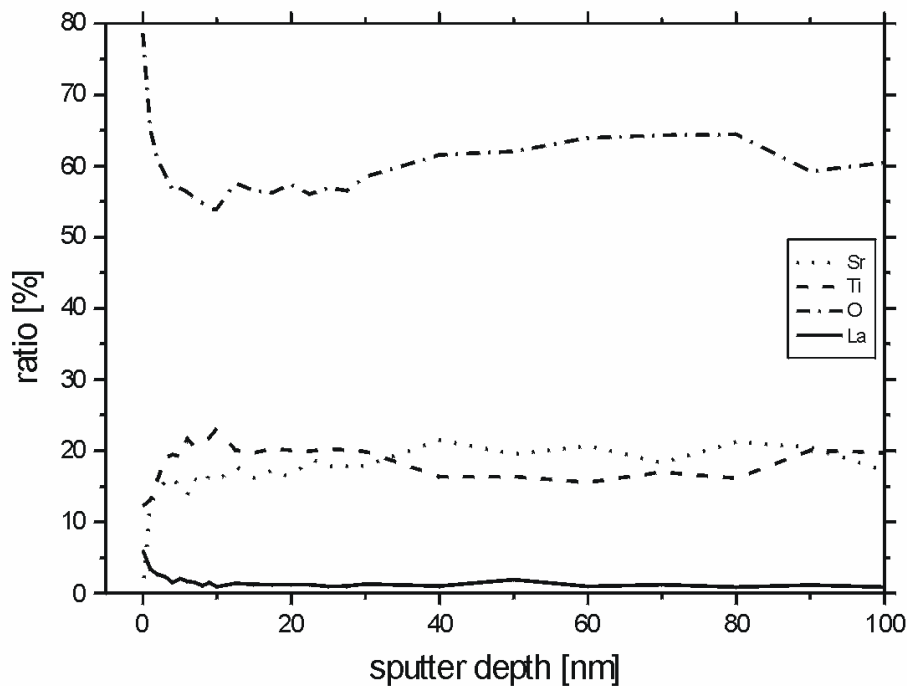


Abb. 6.23: 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für 150 h: AES-Tiefenprofilanalyse (aus [Gunh 02a])

6.4.2 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$

Abb. 6.22 zeigt das STM-Bild der 5 at.-% La-dotierten Oberfläche, die für 150 h bei 1270 K geheizt wurde. Das Bild zeigt einen Ausschnitt mit einer Größe von $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für die schwach dotierte Oberfläche zeigen diese hoch dotierten Oberflächen keine großen Inseln. Stattdessen finden sich Inseln, wie in Abb. 6.22 zu sehen, verteilt über die gesamte Oberfläche. Diese Inseln haben typische Durchmesser im Bereich von 20 nm und Höhen im Bereich von 8 nm. Bei kleineren Heizdauern findet man weniger und kleinere Inseln.

Abb. 6.23 zeigt die Tiefenprofilanalyse derselben Probe. Im Bereich der Oberfläche ist die Probe mit Ti und bis zu einer Tiefe von 8 nm deutlich mit La angereichert. Die Sr-Verarmung ist ebenfalls sehr deutlich. Im Bereich zwischen 35 nm und 90 nm ist dementsprechend eine Ti-Verarmung zu finden. Erst in einer Tiefe von rund 90 nm erreicht die Probe wieder ihre

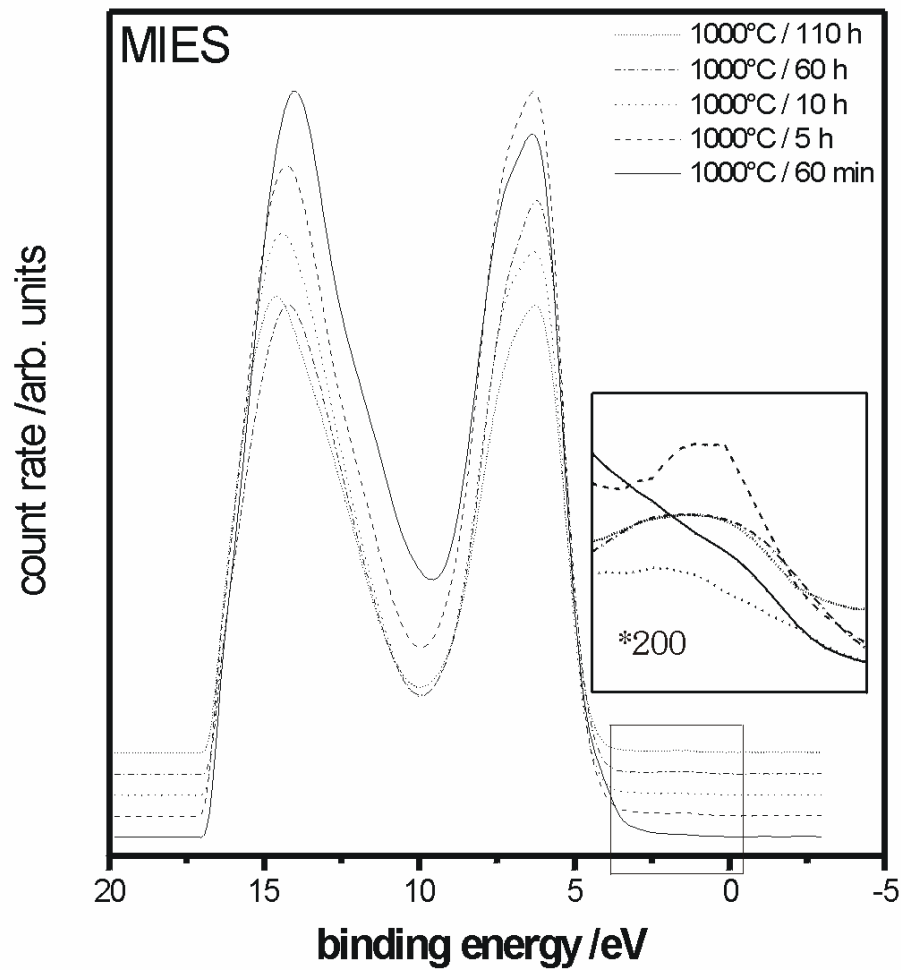


Abb. 6.24: 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für verschiedene Zeiträume: (a) MIES-Spektren (aus [Gunh 02a])

stöchiometrische Zusammensetzung. Die La-Konzentration ist an der Oberfläche um rund einen Faktor 8 gegenüber dem stöchiometrischen Wert erhöht.

Abb. 6.24 zeigt MIES-Spektren (a) und UPS-Spektren (b) derselben Oberfläche, die für verschiedene Zeiträume bei 1270 K geheizt wurden. Die Austrittsarbeit der Oberfläche beträgt 2,7 eV. Das MIES-Spektrum wird ebenfalls durch den AN-Prozess als Folge der dynamischen Kationenreduktion verursacht, der schon in Kap. 6.4.1 beschrieben wurde. Deshalb geben auch diese Spektren im Wesentlichen direkte Abbilder der SDOS wider, jedoch ebenfalls um 1,2 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben.

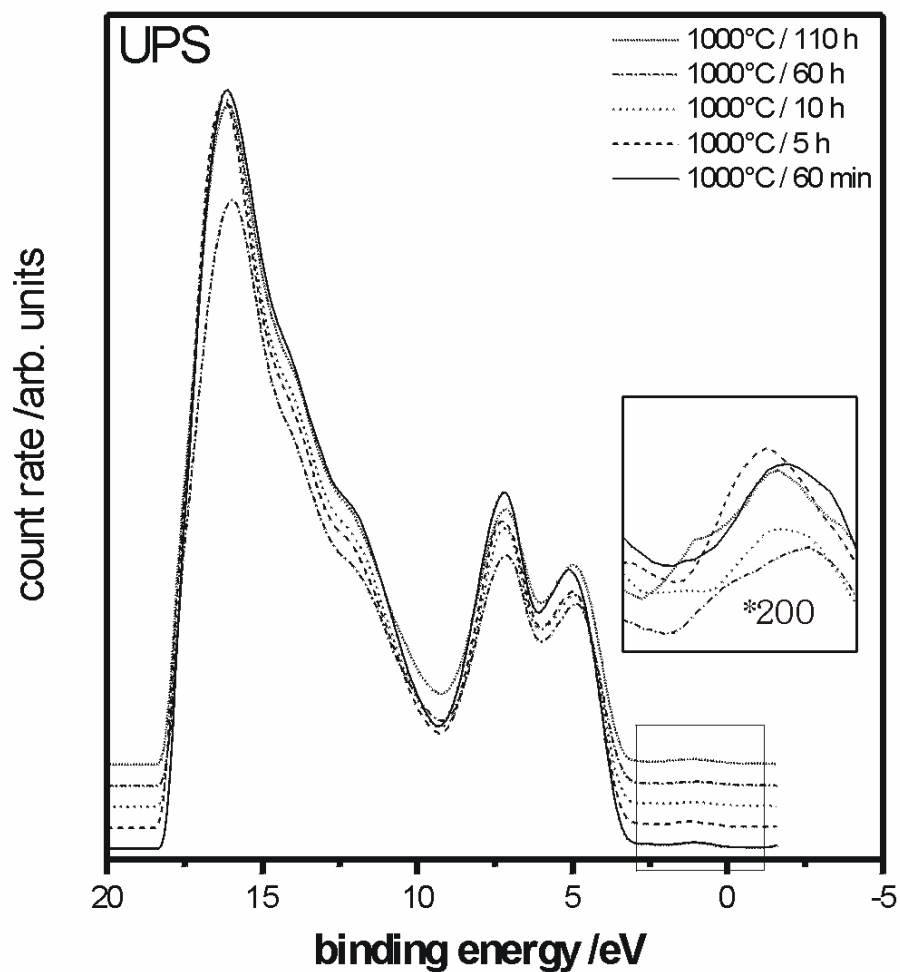


Abb. 6.24: 5 at.-% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Heizen auf 1270 K unter reduzierenden Bedingungen für verschiedene Zeiträume: (b) UPS-Spektren (aus [Gunh 02a])

UPS zeigt sehr schwach die Bildung einer Struktur bei rund $E_B=1$ eV, die erst bei 20-facher Vergrößerung des Bildes im Ausschnitt sichtbar wird. Auch hier findet sich im MIES-Spektrum bei $E_B=0,6$ eV eine Struktur, die allerdings nochmals deutlich schwächer ist als bei UPS. Ansonsten sind die Spektren denen für die schwach dotierten Proben vergleichbar.

Abb. 6.25 zeigt STS-Spektren (I/V -Kurven in (a) und dI/dV -Kurven in (b)) aus einer Region zwischen den Inseln aus Abb. 6.22 und von den Inseln selbst. Vergleichbare Spektren erhält man ebenfalls für andere Heizdauern unter reduzierenden Bedingungen. Die Spektren werden wiederum verglichen mit denen der reinen $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche, die ebenfalls in Abb. 6.25 dargestellt sind.

Die Spektren zwischen den Inseln zeigen auch in diesem Fall einen isolierenden Charakter, jedoch mit einer Bandlücke von rund 3,6 eV. Zwischen Valenzbandmaximum und Fermikante findet sich eine Bandlücke von 3 eV. STS von den Inseln zeigt metallische Eigenschaften. Darüber

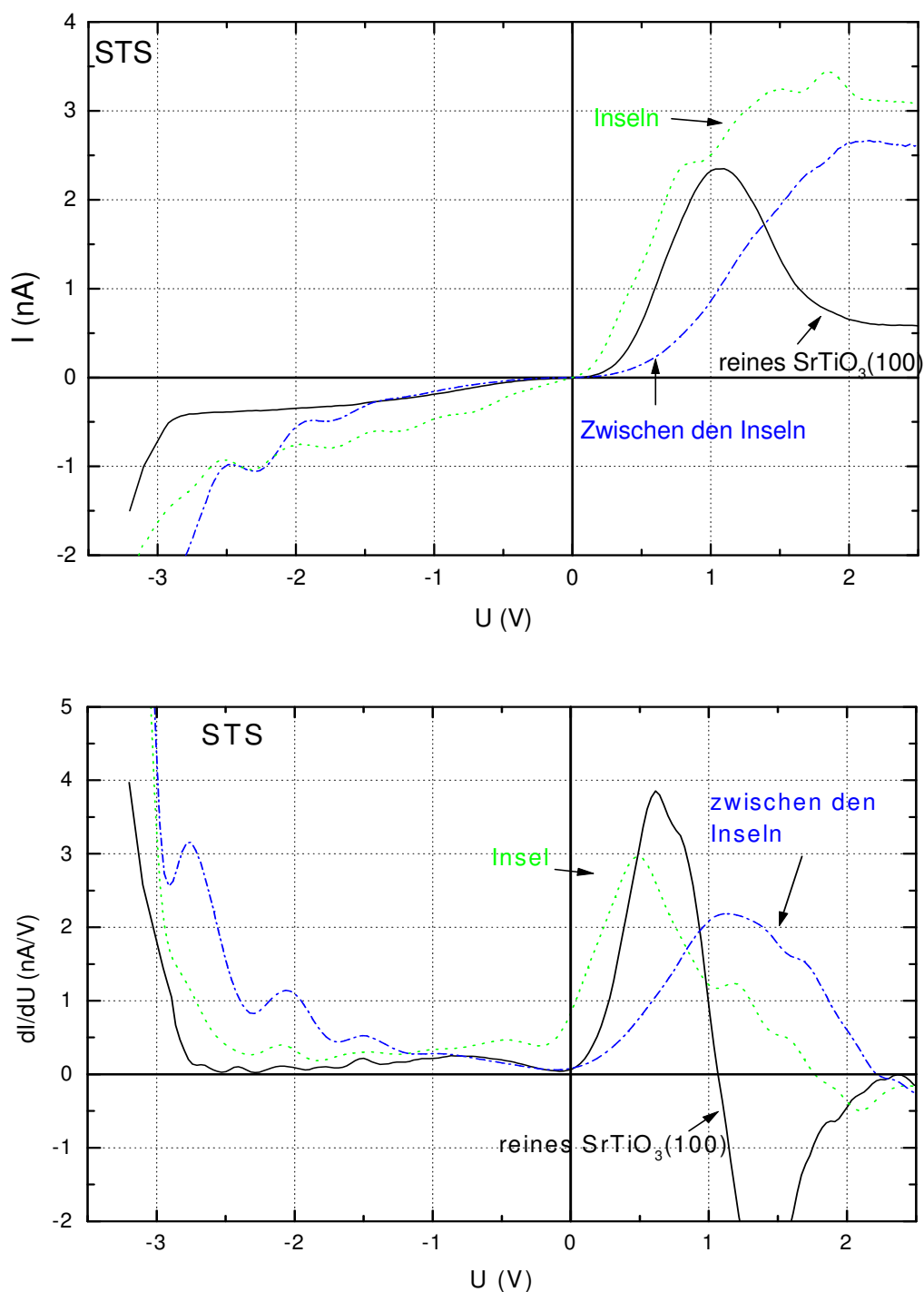


Abb. 6.25 STS-Spektren von geheiztem 5at.-% La-dotiertem und sauberem SrTiO₃ (100):
(a) $I(V)$ – Spektren, (b) $dI/dV(V)$ – Spektren

hinaus wird, wie geschildert, beobachtet, dass keine Agglomeration der Inseln mit zunehmender Heizdauer auftritt und dass die La-Konzentration im Bereich der Oberfläche wesentlich erhöht ist.

Weil die Tiefe der La-Anreicherung mit 8 nm gerade der Inselhöhe entspricht und weil die spektroskopischen Ergebnisse zwischen den Inseln denen des reinen $\text{SrTiO}_3(100)$ entsprechen, kann geschlossen werden, dass die La-Anreicherung in den Inseln lokalisiert ist. Das würde bedeuten, dass die Inseln aus einem La-Ti-O-Komplex bestehen. Es gibt vier stabile Stöchiometrien für dieses System [Moos 94, Will 91]:



Lediglich im Perowskit LaTiO_3 treten Ti^{3+} -Ionen auf, in allen anderen Stöchiometrien Ti^{4+} . Wegen der mit STS beobachteten Zustandsdichte an der Fermikante und der entsprechenden MIES-Struktur ist es wahrscheinlich, dass diese besetzten $\text{Ti}3d$ -Orbitalen zugeordnet werden können. Das würde bedeuten, dass die Inseln aus LaTiO_3 bestehen. Dieses weist die gleiche Kristallstruktur wie SrTiO_3 auf mit einer Einheitszellengröße, die in $[001]$ -Richtung 0,392 nm statt 0,391 nm bei SrTiO_3 beträgt. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die beobachteten Inseln auf hochdotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen aus LaTiO_3 bestehen.

Der deutliche Unterschied in der Inselbildung zwischen hoch und schwach dotierten Proben ist also Folge der La-Dotierung und der Segregation von La an die Oberfläche bei hohen Temperaturen. Während die Ti_2O_3 -Inseln auf den schwach dotierten Oberflächen offenbar zu großen Inseln agglomerieren, wird das auf der Oberfläche freigesetzte TiO_x auf den hoch dotierten Oberflächen bei der Bildung von LaTiO_3 konsumiert. Diese Inseln agglomerieren nicht. Möglicherweise sind sie an Defekten lokalisiert, die ihre Beweglichkeit einschränken.

Die Formulierung eines defektchemischen Modells findet sich in Kap. 6.5. Eine weiter gehende Diskussion der Ergebnisse findet sich in [Gunh 02b].

6.5 Modelle zur Zweitphasenbildung auf donatordotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$

Die in Kap. 6.3 und 6.4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich in Abhängigkeit von Donatorkonzentration und Umgebungsbedingungen völlig verschiedene Oberflächenphasen einstellen.

Für beide Dotierungen beobachtet man unter oxidierenden Bedingungen die Bildung von SrO-Inseln auf der Oberfläche, deren Anzahl und Größe bei hoher Dotierung deutlich größer ist als bei kleiner Dotierung. Unter reduzierenden Bedingungen beobachtet man für beide Dotierungen die Bildung von Ti_2O_3 -Inseln bzw. LaTiO_3 -Inseln. Auch hier ist die Dichte der Inseln bei hoher Dotierung größer als bei niedriger Dotierung.

Diese zunächst sehr widersprüchlich anmutenden Beobachtungen lassen sich auf der Basis des in Kap. 9.2 dargestellten defektchemischen Modells beschreiben, das im Wesentlichen auf den Arbeiten von Moos beruht [Moos 94]. Dieses Modell muss jedoch um die Einflüsse der Oberflächen erweitert werden, die unter reduzierenden Bedingungen im Vakuum erheblichen Einfluss haben.

Wir nehmen eine konstante Temperatur an ($T=\text{const.}$) und führen die folgenden Betrachtungen dafür aus. Für jede beliebige konstante Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die nachfolgende Diskussion ist gültig für jede Temperatur nach Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts.

Wegen der zugrunde liegenden Mechanismen stellt die Diffusion der Sauerstoffatome bzw. Sauerstoffleerstellen die schnellste Möglichkeit dar, Material zu transportieren, so dass sich die daraus abgeleiteten Gleichgewichte als erste einstellen.

Nach Gl. (9.11) gilt für die Konzentration von Sauerstoffleerstellen $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks p_{O} (bei $T=\text{const.}$):

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \quad (6.6)$$

Des Weiteren gilt das Schottky-Gleichgewicht (vgl. (9.5)), das die gegenseitige Abhängigkeit der Sauerstoffleerstellen und der Strontiumleerstellen beschreibt (bei $T=\text{const.}$):

$$[V_{\text{Sr}}''] \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \text{const.} \quad (6.7)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung beschreibt das Gleichgewicht der im nach außen neutralen ionischen Kristall vorhandenen Ladungsträger (vgl. (9.9)):

$$n_e + 2 \cdot [V_{\text{Sr}}''] + [A'] = p + 2 \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}] \quad (6.8)$$

Oxidierende Bedingungen:

Wegen der hohen Beweglichkeit (bei ausreichend hohen Temperaturen) und der großen Anzahl der auftreffenden Sauerstoffmoleküle sind im thermodynamischen Gleichgewicht kaum Sauerstoffleerstellen vorhanden. Nach (6.5) gilt in diesem Druckbereich:

$$\text{Oxidierende Bedingungen:} \quad [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \approx 0 \quad (6.9)$$

Beim Einbau von Sauerstoff in das Gitter werden neben den Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ auch Elektronen benötigt:



Die nach (6.10) konsumierten Elektronen stehen für die Kompensation von Donatoren deshalb nicht mehr zur Verfügung ($n \approx 0$). Eigenakzeptorbildung und Löcher spielen ebenfalls keine Rolle, deshalb gilt nach (6.8) mit $[A'] \approx n \approx p \approx 0$:

$$\text{Oxidierende Bedingungen:} \quad [V_{\text{Sr}}''] \approx \frac{1}{2} [D^{\bullet}] \quad (6.11)$$

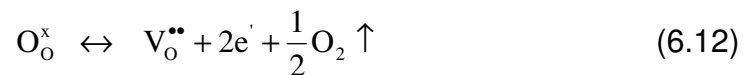
Unter oxidierenden Bedingungen werden alle Donatoren durch Kationenleerstellen, in diesem Fall Strontiumleerstellen, kompensiert.

Dieses Modell erklärt zwanglos, dass Größe und Menge der SrO-Inseln auf geheiztem SrTiO₃(100), wie beobachtet, von der Konzentration der Dotierung abhängen [Helm 01, Moos 94]. Die MIEEM-Ergebnisse haben darüber hinaus gezeigt, dass bei langer Glühung die SrO-Inseln auf Kosten ihrer Umgebung wachsen. Diese wird entsprechend um SrO verarmt. Wesentliche Teile dieses Modells sind bereits von anderen Autoren publiziert und werden von den hier vorgestellten Untersuchungen gestützt.

Reduzierende Bedingungen:

Schritt 1: Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen:

Mit AES und SAM wurden, wie in Kap. 6.4 beschrieben, die Bildung von Ti₂O₃ bzw. LaTiO₃, die Sublimation von Ti und die Verarmung des SrTiO₃ an Ti bis zu einer Tiefe von 8 nm bzw. 90 nm beobachtet. Weiterhin beobachtet man mit MIES und UPS das Auftauchen von Ti3d-Zuständen, was allgemein Folge der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen auf solchen Oberflächen ist, die auch von anderen Autoren vielfach beschrieben wurde (siehe z.B. Hira 93, Maus 02):

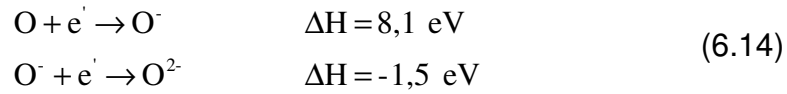


Die Energie zur Erzeugung einer solchen Sauerstoff-Fehlstelle auf einer TiO₂-terminierten Oberfläche liegt zwischen 11,5 eV und 12 eV [Kimur 97]. Das entspricht der freien Bildungsenthalpie, weil alle Ordnungseffekte bei der Berechnung mit berücksichtigt wurden; eine Temperatur wurde von den Autoren nicht angegeben. Von [Akht95] werden dafür 13,02 eV berechnet.

Ob diese Energie zur Erzeugung der Sauerstoffvakanzten realistisch berechnet wird, kann man abschätzen: Wir nehmen ein Ti²⁺ und ein O²⁻ an, die sich im gleichen Abstand wie im SrTiO₃-Festkörper befinden (r₀=2,76 Å). Um das Sauerstoffion zu entfernen, wird die Energie W benötigt:

$$W = \int_{r_0}^{\infty} \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot dr = \frac{4 \cdot e_0^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_0} = 3,3 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 20,6 \text{ eV} \quad (6.13)$$

Davon abziehen muss man noch die Energie, die man benötigt, um die Elektronen des O^{2-} vom Atom zu entfernen.



Damit ergibt sich ein grob geschätzter Wert zur Ablösung eines Sauerstoffatoms aus der Oberfläche von:

$$20,6 \text{ eV} - 8,1 \text{ eV} - (-1,5 \text{ eV}) = 14,0 \text{ eV}.$$

Die Berechnung von Kimura et al. erscheint realistisch. Im Folgenden wird deshalb mit dem mittleren Wert von 11,75 eV gerechnet.

Das Massenwirkungsgesetz beschreibt das Gleichgewicht der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion. Man muss also die Umsetzungsgeschwindigkeiten der Erzeugung einer Sauerstoff-Fehlstelle auf einer TiO_2 -terminierten $SrTiO_3(100)$ -Oberfläche betrachten (siehe (6.12)). Dafür gilt dann das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[V_O^{\bullet\bullet}]_{OF} \cdot n_{eOF}^2 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}}}{[O_O^x]_{OF}} = e^{-\left(\frac{\Delta G_{OF}^{eff}}{R \cdot T}\right)} \quad (6.15)$$

- mit:
- $[V_O^{\bullet\bullet}]_{OF}$ – Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche
 - n_{eOF} – Konzentration der Elektronen an der Oberfläche
 - $[O_O^x]_{OF}$ – Konzentration der regulär besetzten Sauerstoffplätze an der Oberfläche
 - $p(O_2)$ – Sauerstoffpartialdruck vor der Oberfläche
 - ΔG_{OF}^{eff} – Effektive freie Bildungsenthalpie für die Bildung einer Sauerstoff-Fehlstelle an der Oberfläche

Die effektive freie Bildungsenthalpie der Sauerstoff-Fehlstellen muss noch berücksichtigen, dass die freigesetzten O-Atome zu O_2 rekombinieren, wahrscheinlich noch vor einer Desorption. Dabei gewinnt man die Dissoziationsenergie des O_2 -Moleküls, die 5,1 eV beträgt. Pro Sauerstoff-Fehlstelle steht davon jeweils die Hälfte zur Verfügung. Deshalb gilt:

$$\Delta G_{OF}^{eff} = 11,75 \text{ eV} - \frac{1}{2} \cdot 5,1 \text{ eV} = 9,2 \text{ eV} \left[\equiv 884,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

An der Oberfläche existieren zunächst nur Sauerstoff-Fehlstellen und Elektronen. Für diese gilt an der Oberfläche die Elektroneutralitätsbedingung:

$$n_{eOF} = 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]_{OF} \quad (6.16)$$

Weiterhin gilt auf der Oberfläche wegen der geringen Anzahl von Fehlstellen:

$$[O_O^x]_{OF} = 1 - [V_O^{\bullet\bullet}]_{OF} \quad (6.17)$$

Damit folgt für (6.15):

$$\frac{4 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]_{OF}^3 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}}}{1 - [V_O^{\bullet\bullet}]_{OF}} = e^{\left(\frac{\Delta G_{OF}^{eff}}{R \cdot T} \right)} \quad (6.18)$$

Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8} mbar und einer Temperatur von 1300 K beträgt die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen im Gleichgewicht (der Term im Nenner wird dabei =1 gesetzt, weil die Konzentration sehr klein gegen 1 ist):

$$[V_O^{\bullet\bullet}]_{OF} \approx \sqrt[3]{\frac{e^{\left(\frac{\Delta G_{OF}^{eff}}{R \cdot T} \right)}}{4 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}}}} = \sqrt[3]{\frac{2,8 \cdot 10^{-36}}{1,26 \cdot 10^{-5}}} = 6,1 \cdot 10^{-11} \quad (6.19)$$

Diese Fehlstellenkonzentration ist so klein, dass sie mit MIES nicht nachweisbar wäre. Tatsächlich wird aber die Bildung von Ti_2O_3 , offenbar als Folge der erzeugten Sauerstoff-Fehlstellen, beobachtet. Das System ist also weit von seinem Gleichgewicht entfernt. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich, dass das (nach der Erzeugung der Sauerstoff-Fehlstelle) angeregte System in Konkurrenz zur Wiederbesetzung der Fehlstelle aus dem Restgas anscheinend zuvor unter Bildung von Ti_2O_3 bzw. $LaTiO_3$ relaxiert.

Zur Abschätzung dieser These wird zunächst die Wandstoßrate Γ_w betrachtet, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, pro Zeiteinheit bei einem

vorgegebenen Druck p eine Einheitsfläche der Oberfläche mit einem O_2 -Restgasmolekül zu treffen. Für sie gilt:

$$\Gamma_w = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}} = \frac{p}{7,76 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}}} \quad (6.20)$$

mit: $m = 2 \cdot 16 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 5,34 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ – Masse des Sauerstoffmoleküls

$T = 1300 \text{ K}$

Die Wahrscheinlichkeit w_{OF} einen Sauerstoffplatz der Oberfläche zu treffen, berechnet sich mit der Dichte der Sauerstoffplätze an der Oberfläche σ_A dann zu:

$$\Gamma_{OF} = \frac{\Gamma_w}{\sigma_A} = \frac{p}{1,02 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}} = \frac{p}{1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \cdot \text{s}} \quad (6.21)$$

mit: $\sigma_A = 1,31 \cdot 10^{19} \text{ O-Atome/m}^2$
(mittlerer Abstand zweier O-Atome in der TiO_2 -terminierten Oberfläche: $2,77 \text{ \AA}$,
daraus folgt eine Anzahl von $1/(2,77 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2$)

Gl. (6.21) bedeutet, dass bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ pro Sekunde jede Sauerstoffstelle an der Oberfläche einmal von einem Restgasmolekül getroffen wird. Bei dem oben angenommenen und während der Experimente auch vorhandenen Druck von 10^{-8} mbar folgt aus (9), dass jeder Sauerstoffplatz der Oberfläche pro Sekunde mit einer Wahrscheinlichkeit von rund $1 \cdot 10^{-3}$ getroffen wird bzw. eine mittlere Lebensdauer von rund 1000 s hat.

Die Relaxation unter Bildung von Ti_2O_3 - bzw. $LaTiO_3$ -Komplexen reduziert offenbar kontinuierlich die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen. Da die Gleichgewichtskonzentration $6,1 \cdot 10^{-11}$ beträgt (siehe (6.19)), werden deshalb kontinuierlich neue Sauerstoff-Fehlstellen gebildet. MIES-Messungen an den schwach dotierten Kristallen bei 1270 K zeigten eine Bedeckung der Oberfläche mit Ti_2O_3 -Inseln von rund 5% nach 5 h. Die Inseln haben typische Höhen von 2 nm , das entspricht 4 Monolagen. Es kann deshalb für dieses System abgeschätzt werden, wie viele Sauerstoff-Fehlstellen $n_{v\ddot{o}}$ bei der Ti_2O_3 -Bildung konsumiert wurden, wenn wir annehmen, dass pro Ti_2O_3 -

Komplex eine Fehlstelle benötigt wird: $n_{v_o^{\bullet\bullet}} = 0,05 \cdot 4 = 0,2$. Diese Anzahl von Sauerstoff-Fehlstellen wurde innerhalb von 5 h produziert, daraus ergibt sich

eine mittlere Bildungsgeschwindigkeit $\frac{d n_{v_o^{\bullet\bullet}}}{d t} \equiv \dot{n}_{v_o^{\bullet\bullet}}$ bei 1270 K zu:

$$\dot{n}_{v_o^{\bullet\bullet}} = \frac{0,2}{5 \cdot 3600 \text{ s}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (6.22)$$

Die mittlere Lebensdauer $T_{v_o^{\bullet\bullet}}$ der Sauerstoff-Fehlstellen unter Berücksichtigung der möglichen Reaktionen, die weiter unten diskutiert werden, berechnet sich dann aus dem Quotient der Leerstellenkonzentration und der Umsetzungsgeschwindigkeit (Gl. (6.19) und (6.22)):

$$T_{v_o^{\bullet\bullet}} = \frac{[v_o^{\bullet\bullet}]}{\dot{n}_{v_o^{\bullet\bullet}}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-11}}{1,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (6.23)$$

Die Relaxation der Sauerstoff-Fehlstellen via Ti_2O_3 -Bildung ist demnach rund 9 Größenordnungen schneller als die Auffüllung der Fehlstelle aus dem Restgas! Unter den hier vorliegenden reduzierenden Bedingungen ist dieser Prozess deshalb der dominierende. Die möglichen zugrunde liegenden Reaktionen werden weiter unten diskutiert.

Unter oxidierenden Bedingungen wird keine Ti_2O_3 - bzw. LaTiO_3 -Bildung beobachtet, sondern ausschließlich die Bildung von SrO -Inseln (vgl. Kap. 6.3). Nach (6.21) wird unter oxidierenden Bedingungen, also bei $p=1013 \text{ mbar}$, jede Sauerstoffstelle der Oberfläche rund 10^8 mal pro Sekunde von einem sauerstoffhaltigen Restgasmolekül getroffen. Eine Sauerstoff-Fehlstelle hat deshalb unter diesen Bedingungen eine mittlere Lebensdauer von rund 10^{-8} s , vorausgesetzt, dass die Dissoziation des Restgasmoleküls mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 auftritt. Es ist unter diesen Bedingungen rund 500-mal wahrscheinlicher, eine Sauerstoff-Fehlstelle mit einem Sauerstoffatom aus dem Restgas zu besetzen, als das System über die Ti_2O_3 - bzw. LaTiO_3 -Bildung zu relaxieren. Deshalb wird das unter oxidierenden Bedingung nicht beobachtet.

Bei den hoch dotierten Oberflächen tritt ein zusätzlicher Prozess auf, der für die Segregation von La zur Oberfläche verantwortlich ist. Sauerstoff-Fehlstellen im Oberflächenbereich können teilweise durch die vermehrte Besetzung von regulären Strontium-Plätzen mit La (La_{Sr}^\bullet) kompensiert werden [Gunh 02b]. Dieses La-Atome tragen anschließend zur Bildung von $LaTiO_3$ bei.

Schritt 2: Folgereaktionen:

Nach der Erzeugung der Sauerstoff-Fehlstellen im Vakuum befindet sich das System nicht mehr im Gleichgewicht, ist also demzufolge angeregt. Die "gespeicherte" Anregungsenergie ist die treibende Kraft für die sich anschließenden Reaktionen.

Die Startreaktion unter reduzierenden Bedingungen ist:

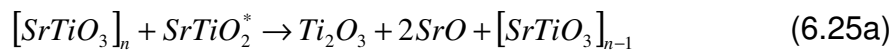


$$\Delta G_{eff} = \Delta G_{SrTiO_2^*} + \frac{1}{2}\Delta G_{O_2} - \Delta G_{SrTiO_3} \quad (6.24b)$$

$$\Delta G_{eff} = -4,7eV + 0eV + 13,9eV = 9,2eV \quad (6.24c)$$

Mögliche Folgereaktionen sind dann (für schwach dotierte Kristalle):

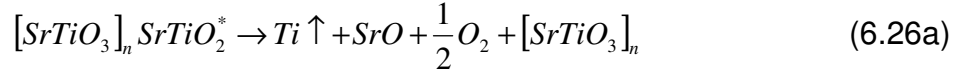
Reaktion I:



$$\Delta G_{eff} = \Delta G_{Ti_2O_3} + 2 \cdot \Delta G_{SrO} - (\Delta G_{SrTiO_3} + \Delta G_{SrTiO_2^*}) \quad (6.25b)$$

$$\Delta G_{eff} = -12,4eV + 2 \cdot (-4,9eV) - (-13,9eV - 4,7eV) \quad (6.25c)$$

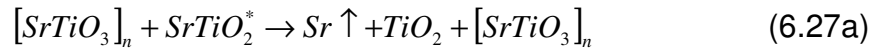
$$\Delta G_{eff} = -22,2eV + 18,6eV = -3,6eV \quad (6.25d)$$

Reaktion II:

$$\Delta G_{eff} = \Delta G_{Ti} + \Delta G_{SrO} - (\Delta G_{SrTiO_2^*}) \quad (6.26b)$$

$$\Delta G_{eff} = -3,1eV - 4,9eV + 4,7eV \quad (6.26c)$$

$$\Delta G_{eff} = -8eV + 4,7eV = -3,3eV \quad (6.26d)$$

Reaktion III:

$$\Delta G_{eff} = \Delta G_{Sr} + \Delta G_{TiO_2} - (\Delta G_{SrTiO_2^*}) \quad (6.27b)$$

$$\Delta G_{eff} = -0,4eV - 7,2eV + 4,7eV \quad (6.27c)$$

$$\Delta G_{eff} = -7,6eV + 4,7eV = -2,9eV \quad (6.27d)$$

Die Wahrscheinlichkeit für Reaktion I ist thermodynamisch am größten. Experimentell wird ja Ti_2O_3 auch als wesentliches Reaktionsprodukt identifiziert. Reaktion II ist unwahrscheinlicher aber möglich; sie führt zur beobachteten Sublimation von Ti. Reaktion III wäre auch möglich, wenn jedoch nochmals unwahrscheinlicher. Es wurde experimentell keine Sr-Anreicherung beobachtet.

Die Reaktion startet mit der Bildung einer Sauerstoff-Fehlstelle und läuft in einem Zeitraum von einigen ns ab. Die thermodynamisch stabilste Magneli-Phase nach dem TiO_2 , das wegen der Sauerstoff-Fehlstelle nicht mehr gebildet werden kann, ist Ti_2O_3 .

Für $LaTiO_3$ konnten keine thermodynamischen Daten gefunden werden. Da La im Kristall jedoch schon als $LaTiO_3$ auftritt, weil La reguläre Sr-Plätze besetzt, erscheint es wahrscheinlich, $LaTiO_3$ auch auf den Oberflächen zu finden. Ob die auf hoch dotierten Oberflächen beobachteten Inseln

vollständig aus LaTiO_3 bestehen oder ob sie lediglich mit LaTiO_3 terminiert sind, ist derzeit ungeklärt.

Zusammenfassend gilt:

Unter reduzierenden Bedingungen werden Ti_2O_3 bzw. LaTiO_3 als Folge der Erzeugung von Sauerstoff-Fehlstellen gebildet. Die Kompensation durch sauerstoffhaltige Moleküle aus dem Restgas ist unter diesen Bedingungen als konkurrierender Prozess nicht möglich.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Anwendung von analytischen Methoden, die metastabile Edelgasatome (He^*) zur Anregung verwenden, repräsentieren in Kombination mit Standard-Methoden der Oberflächenanalytik einen viel versprechenden Ansatz zur Analyse anwendungsrelevanter Materialien. In vielen Bereichen werden die Eigenschaften von Materialien durch ihre Oberflächen bestimmt oder zumindest stark beeinflusst. Dies gilt zum Beispiel in den Bereichen der heterogenen Katalyse, der Sensorik und der Korrosion von technischen Oberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Leistungsfähigkeit des analytischen Ansatzes an der Wechselwirkung von Mg, Sr und SrO mit reaktiven Gasen, der Herstellung von MgO-Schutzschichten auf Magnesium-Silizid, der Herstellung von TiO(100)-Oberflächen und der Analyse von Zweitphasen auf $\text{SrTiO}_3(100)$ -Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren demonstriert. Dazu wurden spektroskopische (AES, MIES, UPS, STS, XPS), mikroskopische Methoden (AFM, specMIEEM, PEEM, STM, SEM) sowie eine Kombination von Spektroskopie und Mikroskopie (specMIEEM) eingesetzt.

Zukünftig soll diese analytische Kombination konsequent zur Analyse von Fragestellungen eingesetzt werden, die einen direkten Zusammenhang mit der Anwendung haben oder am Markt vorhandene Produkte verbessern. Beispiele dafür sind:

- (1) Technische Gläser werden heutzutage zur Steigerung ihrer Transmission mit einer porösen SiO_2 -Schicht ausgestattet, die eine Schichtdicke von $\lambda/4$ des eingestrahnten Lichts hat und einen Brechungsindex, der den Wert $\sqrt{n_{\text{Luft}} \cdot n_{\text{Glas}}}$ haben muss. Unter diesen Bedingungen löschen sich die an der Oberseite des beschichteten Glases reflektierten Strahlen und die an der Grenzfläche zwischen Glas und Beschichtung reflektierten Strahlen aus. Der Brechungsindex der Schicht kann dabei über einen weiten Bereich durch Veränderung ihrer Porosität eingestellt werden [Helsch 99]. Durch solch eine Schicht kann zum Beispiel die Transmission von Floatglas von 92% auf 99.5% gesteigert werden. Ein technisch einfaches Verfahren zur Schichtherstellung ist das Aufbringen

einer Sol-Gel-Schicht, die nach einem simplen Trocknungsprozess eine stabile poröse SiO_2 -Schicht herstellt. Solche Schichten altern unter Umgebungsbedingungen jedoch innerhalb einiger Monate so, dass ihre Transmission sogar noch unter den ursprünglichen Wert des unbehandelten Glases absinkt. Das Verständnis der dieser Alterung zugrunde liegenden Oberflächenreaktionen ist von großer Bedeutung für die Glasindustrie und wird in einem interdisziplinären Forschungsprojekt untersucht werden.

- (2) Technische Bauteile unter schwingenden Belastungen, zum Beispiel am Kraftfahrzeug, haben eine endliche Lebensdauer. Typischerweise muss das Rad eines Kraftfahrzeuges $3 \cdot 10^8$ Schwingspiele bei einer Laufleistung von 300.000 km durchstehen. Korrosive Umgebungen verringern diese Lebensdauer jedoch erheblich. So verringert eine permanent einwirkende 5%-ige NaCl-Lösung die Lebensdauer des Differentialquerträgers auf der Basis einer Aluminium-Legierung eines Audi A8 um den Faktor 10. Grund dafür sind Oberflächenreaktionen, die die Rissfortschritte beeinflussen. Der Zusammenhang zwischen der makroskopischen Lebensdauer und den Reaktionen an den Materialoberflächen in korrosiven Umgebungen wird der Inhalt eines weiteren interdisziplinären Forschungsprojekts sein.
- (3) Die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen an SrTiO_3 -Einkristallen, die als Hochtemperatur-Sauerstoffsensoren Einsatz finden werden, sind ein erster Schritt zur Entwicklung preiswerter und technisch optimierter Sensoren. Die Diffusionslängen der Sauerstoffatome in den Kristallen liegen im Bereich einiger 10 nm, wenn man Ansprechzeiten von 10 ms bis 100 ms erreichen will. Das bedeutet, dass der wirksame Bereich im SrTiO_3 auf die äußeren Lagen begrenzt ist. Zur Verbesserung soll im nächsten Schritt deshalb die Untersuchung auf SrTiO_3 -Nanopartikel ausgedehnt werden.

8. Literaturverzeichnis

- [Ahuja 96] R. Ahuja, O. Erikson, J.M. Wills und B. Johansson, *Physical Review B* **53** (1996) 3072-3079
- [Akht 95] M.J. Akhtar, Z.-U.-N. Akhtar und R.A. Jackson, *Journal of the American Ceramic Society* **78** (1995) 421
- [Bai 92] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, Springer Series in Surface Science **32** (1992)
- [Bart 97] S. Bartkowski, M. Neumann, E.Z. Kurmaev, V.V. Federenko, V.M. Cherkashenko, S.N. Nemnonov, A. Winiarski und D.C. Rubie, *Physical Review B* **56** (1997) 10656-10667
- [Bevo 83a] A.J. Bevolo und H.R. Shanks, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1** (1983) 574
- [Bihl xx] G. Bihlmayer, »Surface formation in Ruddlesden-Poppers phases of SrTiO_3 «, in preparation
- [Binn 82] G. Binning und H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta* **55** (1982) 726
- [Binn 86] G. Binning, C.F. Quate und C. Gerber, *Physical Review Letters* **56** (1986) 930
- [Birks 83] N. Birks und G.H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd. London (1983)
- [Bori 93] A.G. Borisov, D. Teillet-Billy und J.-P. Gauyacq, *Surface Science* **284** (1993) 337
- [Bött 90] A. Böttcher, R. Imbeck, A. Morgante und G. Ertl, *Physical Review Letters* **65** (1990) 2035
- [Brau 00] M. Brause, *Untersuchungen zur Wechselwirkung von Metallatomen (Cs, K und Mg) und Molekülen (O_2 , Co, CO_2) mit TiO_2 -Oberflächen*, Dissertation TU Clausthal (2000)
- [Brau 98] M. Brause, B. Braun, D. Ochs, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter, *Surface Science* **398** (1998) 184
- [Bren 92] H. Brenten, H. Müller, W. Maus-Friedrichs, S. Dieckhoff und V. Kempter, *Surface Science* **262** (1992) 151
- [Bung 97] C. Bungaro, C. Noguera, P. Ballone und W. Kress, *Physical Review Letters* **79** (1997) 4433-4436
- [Buur 94a] M.R.J. van Buuren, C.L. Griffiths und H. van Kempen, *Surface Science* **314** (1994) 172
- [Cabr 49] N. Cabrera und N.F. Mott, *Reports on Progress in Physics* **12** (1949) 163
- [Cala 85] C. Calandra, O. Bisi und G. Ottiviani, *Surface Science Reports* **4** (1985) 271

- [Camp 86] S. Campbell, P. Hollins, E. McCash und M.W. Roberts, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **145** (1986) 145
- [Chen 98] S.P. Chen, *Journal of Material Research* **13** (1998) 1848
- [Choi 86] G.M. Choi, H.L. Tuller und D. Goldsmith, *Physical Review B* **34** (1986) 6972-6979
- [Chri 90^o] N.E. Christensen, *Physical Review B* **42** (1990) 7148
- [Cord 85] B. Cord und R. Courths, *Surface Science* **162** (1985) 34-38
- [CRC 98] *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., CRC Press London (1998)
- [Cros 85^o] A. Cros, R.A. Pollak und K.N. Tu, *Journal of Applied Physics* **57** (1985) 2253
- [Cros 85b] A. Cros, C. Pirri und J. Derrien, *Surface Science* **152/153** (1985) 1113
- [Doyen 82] G. Doyen, *Surface Science* **117** (1982) 85
- [Duke 90] P.J. Duke und A.G. Michette, *Modern Microscopies: Techniques and Applications*, Plenum Press New York (1990)
- [Ebara 87] R. Ebara und Y. Yamada, *Ultrasonic corrosion fatigue testing of 13Cr stainless steel and Ti-6Al-4V alloys*, Toyohashi International Conference on Ultrasonic Technology, Japan (1987)
- [Edel 98] C. Edelmann, *Vakuumphysik*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (1998)
- [Eins 05] *Annalen der Physik* **17** (1905) 132
- [Ertl 85] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1985)
- [Flod 82] S.A. Flodström und C.B.W. Martinsson, *Surface Science* **118** (1982) 513
- [Frer 02] M. Frerichs, *Wechselwirkung von O₂, CO₂ und H₂O mit Sr- und Ba-Filmen: Spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen*, Diplomarbeit TU Clausthal (2002)
- [Freu 87] H.J. Freund und M.V. Roberts, *Surface Science Reports* **25** (1996) 225
- [Frie 01] H. Friedrich und S. Schumann, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **32** (2001) 6-12
- [Fugg 75] J.C. Fuggle, *Surface Science* **49** (1975) 61
- [Fugg 77] J.C. Fuggle *Surface Science* **69** (1977) 581
- [Gerb 91] J. Gerblinger, *Sauerstoffsensoren auf der Basis gesputterter Strontiumtitanat-Schichten*, Dissertation Universität Karlsruhe (1991)

-
- [Ghij 81] J. Ghijsen, H. Namba, P.A. Thiry, J.J. Pereaux und P. Caudano, *Applied Surface Science* **8** (1981) 397
- [Goni 95] A. Goniakowski und C. Noguera, *Surface Science* **330** (1995) 337-349
- [Goon 02] A.U. Goonewardene, J. Karunamuni, R.L. Kurtz and R.L. Stockbauer, *Surface Science* **501** (2002) 102
- [Gunh 01] A. Gunhold, K. Gömann, M. Frerichs, G. Borchardt, V. Kempter und W. Maus-Friedrichs, *Surface Science* **515** (2001) 499
- [Gunh 02a] A. Gunhold, L. Beuermann, M. Frerichs, V. Kempter, K. Gömann, G. Borchardt und W. Maus-Friedrichs, *Surface Science* **523** (2003) 80
- [Gunh 02b] A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, V. Kempter, G. Borchardt und W. Maus-Friedrichs, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **375** (2003) 924
- [Güns 00] J. Günster, S. Krischok, J. Stultz und D.W. Goodman, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 7977
- [Güns 95] J. Günster, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an isolierenden Schichten auf W(110), Al(111) und Si(100)*, Dissertation TU Clausthal (1995)
- [Günt 98] D. Günther, G. König, *Abgasnachbehandlung*, in: *Ottomotormanagement*, Robert Bosch GmbH (1998), ISBN 3-528-03877-2
- [Hafe 01] H. Haferkamp, C. Jaschik, P. Juchmann, V. Kaese, M. Niemeyer und P. Tai, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **32** (2001) 25-30
- [Hage 98] R. Hagenbeck, *Simulation der elektrischen Korngrenzeigenschaften akzeptordotierter SrTiO₃-Keramiken*, Fortschrittsberichte VDI Reihe **9**, VDI-Verlag Düsseldorf (1998)
- [Hags 78] H.D. Hagstrum, *Studies of adsorbate electronic structure using ion neutralization spectroscopy*, in: L. Fiermanns, J. Vennik und W. Dekeyser, *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, Plenum Press New York (1978)
- [Hame 89] R.J. Hamers, *Atomic Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope*, in: H.L. Strauss, G.T. Babcock und C.B. Moore (Eds.), *Annual Review of Physical Chemistry* **40** (1989) 531-559
- [Han 01] Han Wei, L. Beuermann, J. Helmbold, G. Borchardt, V. Kempter, G. Lilienkamp und W. Maus-Friedrichs, *Journal of the European Ceramic Society* **21** (2001) 1677-1680
- [Han 01a] Han Wei, W. Maus-Friedrichs, G. Lilienkamp, V. Kempter, J. Helmbold, K. Gömann und G. Borchardt, eingereicht bei *Journal of Electroceramics* **8** (2002) 221-228

- [Hara 94a] Y. Harada, S. Yamamoto, M. Aoki, S. Masuda, T. Ichinokawa, M. Kato und Y. Sakai, *Nature* **372** (1994) 657
- [Hara 97] Y. Harada, S. Masuda und H. Ozaki, *Chemical Reviews* **97** (1997) 1897-1952
- [Haru 97] Y. Haruyama, Y. Aiura, H. Bando, H. Suzuki und Y. Nishihara, *Physica B* **237-238** (1997) 380-382
- [Hauf 66] K. Hauffe und C. Seyferth, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen Band II, Springer-Verlag Berlin (1966)
- [Hayd 81] B.E. Hayden, E. Schweizer, R. Kötz und A.M. Bradshaw, *Surface Science* **111** (1981) 26-38
- [Heide 00] P.A.W. van der Heide, Q.D. Jiang, Y.S. Kim und J.W. Rabalais, *Surface Science* **473** (2001) 59-70
- [Helm 01] J. Helmbold, *Einfluss der Dotierungskonzentration auf den Sauerstofftransport in donatordotiertem SrTiO₃*, Dissertation TU Clausthal (2001)
- [Helsch 99] G. Helsch, *Ursache der Alterung von porösen Sol-Gel-Antireflexionsschichten*, Dissertation TU Clausthal (1999), ISBN 3-89720-321-9
- [Hemm 91] R. Hemmen und H. Conrad, *Physical Review Letters* **67** (1991) 1314
- [Henr 77] V.E. Henrich, H.J. Zeiger und T.B. Reed, *Physical Review B* **17** (1977) 4121-4123
- [Henr 96] V.E. Henrich und P.A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- [Henz 94] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher Stuttgart 1991
- [Hiki 92] T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo und M. Kawai, *Surface Science* **287/288** (1993) 377-381
- [Hira 93] A. Hirata, A. Ando, K. Saiki und A. Koma, *Surface Science* **310** (1994) 89-94
- [Höfft 02] O. Höfft, Diplomarbeit TU Clausthal (2002)
- [Horn 89] K. Horn, J. Somers, Th. Lindner und A.M. Bradshaw, *Electronic structure of adsorbed alkali metal layers on Al(111) determined by valence level photoemission*, in; H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw und G. Ertl, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, Materials Science Monographs **57**, Elsevier Amsterdam (1989) 55-63
- [Ichi 74] K. Ichikawa, O. Terasaki und T. Sagawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **36** (1974) 706-713
- [Kant00] L. Kantorovich, A.J. Shluger, P.V. Sushko und A.M. Stoneham, *Surface Science* **444** (2000) 31

-
- [Kemp 97] V. Kempter, Materials Science Forum **239-241** (1997) 621-628
- [Kemp 98] V. Kempter, Comments in Atom and Molecular Physics **34** (1998) 11-26
- [Kitt 83] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag München (1983)
- [Kris 01] S. Krischok, *Wechselwirkung zwischen TiO₂-Oberflächen und verschiedenen Adsorbatatomen und -molekülen*, Dissertation Technische Universität Clausthal (2001)
- [Krög 56] F.A. Kröger und H.J. Vink, Solid State Physics **3** (1956) 307
- [Kura 99] M. Kurahashi und Y. Yamauchi, Journal of Vacuum Science & Technology A **17** (1999) 1047
- [Land 61a] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Ausg., Springer Verlag Berlin (1961)
- [Lee 85] J. Lee, C. Hanrahan, J. Arias, F. Boszo, R.M. Martin und H. Metiu, Physical Review Letters **54** (1985) 1440
- [Levin 64] E.M. Levin, C.R. Robbins und H.F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramicists*, The American Ceramic Society (1964)
- [Lili 98] G. Lilienkamp, C. Kociol, T. Schmidt und E. Bauer, in.: J. Thieme, G. Schmahl, D. Rudolph und E. Umbach (Eds.), *X-Ray Microscopy and Spectromicroscopy*, III 25, Springer Verlag Berlin (1988)
- [Lili XX] G. Lilienkamp, Han Wei, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [Lopez 01] A. Lopez, T. Heller, T. Bitzer, Q. Chen und N.V. Richardson, Surface Science Letters **494** (2001) L811-L814
- [Man 01] K.L. Man, M.S. Altmann, H. Poppa, Surface Science **489** (2001) 417
- [Maus 01] W. Maus-Friedrichs, A. Gunhold, M. Frerichs und V. Kempter, Surface Science **488** (2001) 239-248
- [Maus 02] W. Maus-Friedrichs, M. Frerichs, A. Gunhold, S. Krischok, V. Kempter und G. Bihlmayer, Surface Science **515** (2002) 499-506
- [Maus 02a] W. Maus-Friedrichs, L. Beuermann, A. Gunhold, M. Frerichs, V. Kempter, K. Gömann und G. Borchardt, eingereicht bei Surface Science (9/2002)
- [Maus 91] W. Maus-Friedrichs, *Charakterisierung der elektronischen Struktur von Alkali-Schichten und Alkali-Gas-Koadsorbat-Systemen auf W(110)*, Dissertation TU Clausthal (1991)
- [Maus 91a] W. Maus-Friedrichs, S. Dieckhoff, M. Wehrhahn und V. Kempter, Surface Science **253** (1991) 137

- [Maus 92a] W. Maus-Friedrichs, S. Dieckhoff, M. Wehrhahn, S. Pülm und V. Kempter, *Surface Science* **271** (1992) 113
- [Maus 92b] W. Maus-Friedrichs, S. Dieckhoff und V. Kempter, *Surface Science* **273** (1992) 311
- [Mayer 95] Thomas Mayer, *Oxidation von Si(100) und Adsorption von C₆₀-Molekülen auf Silizium: Untersuchungen mit MIES, UPS, XPS und LEED*, Diplomarbeit TU Clausthal (1995)
- [Mayer 99a] H. Mayer, M. Papakytiacou, S. Stanzl-Tschegg, E. Tschegg, B. Zettl, H. Lipowsky, R. Rösch und A. Stich, *Materials and Corrosion* **50** (1999) 81-89
- [Mayer 99b] H. Mayer, H. Lipowsky, M. Papakytiacou, R. Rösch, A. Stich und S. Stanzl-Tschegg, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* **22** (1999) 591-599
- [Menes 99] W. Menesklou, H.-J. Schreiner, K.H. Härdtl und E. Ivers-Tiffée, *Sensors and Actuators B* **59** (1999) 184-189
- [Merk 01] M. Merkel, M. Escher, J. Settemeyer, D. Funnemann, A. Oelsner, Ch. Ziethen, O. Schmidt, M. Klais und G. Schönhense, *Surface Science* **485** (2001) 212
- [Merz 70] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Jon Wiley & Sons New York (1970)
- [Moos 94] R. Moos, *Donatordotierungen in Strontiumtitanat: Elektrische Eigenschaften und modellhafte Beschreibung*, Fortschrittsberichte VDI Reihe **5**, VDI-Verlag Düsseldorf (1994)
- [Moos 97] R. Moos, T. Bischoff, W. Menesklou und K.H. Härdtl, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 4247-4252
- [Moos 97a] R. Moos und K.H. Härdtl, *Journal of the American Ceramic Society* **80** (1997) 2549-2562
- [Morg 00] H. Morgner, *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* **42** (2000) 387-488
- [Mott 47] N.F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **43** (1947) 429
- [Muel 88] D. Mueller and A. Shih, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **6** (1988) 1067
- [Namba 81] H. Nambe, J. Darville und J.M. Gilles, *Surface Science* **108** (1981) 446
- [Neck 76] A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger und K. Schwarz, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **9** (1976) 579-592
- [Niem 95] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1995)
- [Nish 98] T. Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, T. Morishita und Y. Kido, *Surface Science* **421** (1999) 273-278

-
- [Ochs 96] D. Ochs, W. Maus-Friedrichs, M. Brause, J. Günster, V. Kempter, V. Puchin, A. Schlögl und L. Kantorovich, *Surface Science* **365** (1996) 557
- [Ochs 98] D. Ochs, *Herstellung und Charakterisierung von Isolator-Filmen und deren Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen*, Dissertation TU Clausthal (1998)
- [Ochs 98a] D. Ochs, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter, *Surface Science* **417** (1998) 406
- [Ochs 98b] D. Ochs, M. Brause, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter, *Surface Science* **397** (1998) 101
- [Ochs 98c] D. Ochs, M. Brause, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91** (1998) 757
- [Ohly 00] C. Ohly, S. Hoffmann-Eifert, K. Szot und R. Waser, *Electrical Conductivity and Segregation Effects of Doped SrTiO₃ Thin Films*, Scientific Report Forschungszentrum Jülich (2000/2001) 135-136
- [Padi 98] J. Padilla und D. Vanderbilt, *Surface Science* **418** (1998) 64-70
- [Pric 77] W.C. Price, *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: Basic concept and the spectra of small molecules*, in: C.R. Brundle und A.D. Baker (Eds.), *Electron Spectroscopy: Theory, techniques and Applications*, Vol I, Academic Press London (1977) 151
- [Quin 91a] J. Quinn und F. Jona, *Surface Science Letters* **249** (1991) L307
- [Read 92a] A.H. Reader, A.H. van Ommen, P.J.W. Weijs, R.A.M. Wolters und D.J. Ostra, *Reports on Progress in Physics* **56** (1992) 1397
- [Rudd 57] S.N. Ruddlesden und P. Popper, *Acta Cryst.* **10** (1957) 538
- [Rudd 58] S.N. Ruddlesden und P. Popper, *Acta Cryst.* **11** (1958) 54
- [Schu 84] J.A. Schultz, M.H. Mintz, T.R. Schuler und J.W. Rabalais, *Surface Science* **146** (1984) 438
- [Shik 92] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, A. Guitérrez, D. Vandré und G. Kaindl, *Surface Science* **269/270** (1992) 1060
- [Soly 91] F. Solymosi, *Journal of Molecular Catalysis* **65** (1991) 337
- [Sond 99] G.L. Sond und A. Atrens, *Advanced Engineering Materials* **1** (1999) 11-33
- [Spon 99] K. Sponheim, P. Heuler, M. Witt und H. Zenner, *Schwingfestigkeit von Fahrwerksteilen aus Al- und Mg-Guß*, DVM-Bericht **126** (1999) 175

- [Stei 97] S. Steinsvik, R. Bugge, J. Gjonnes, J. Tafto und T. Norby, J. Phys. Chem. Solids **58** (1997) 969-976
- [Suzu 00a] T. Suzuki, R. Souda, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter, Physical Review B **62** (2000) 8306-8312
- [Suzu 00b] T. Suzuki und R. Souda, Surface Science **445** (2000) 506-511
- [Suzu 00b] T. Suzuki und R. Souda, Surface Science **448** (2000) 33-39
- [Suzu 01] T. Suzuki, M. Kurahashi, Y. Yamauchi, T. Ishikawa und T. Noro, Physical Review Letters **86** (2001) 3654 -3657
- [Szot 00] K. Szot, W. Speier, U. Breuer, R. Meyer, J. Szade und R. Waser, Surface Science **460** (2000) 112-128
- [Szot 97] K. Szot, W. Speier, J. Herion und Ch. Freiburg, Applied Physics A **64** (1997) 55-59
- [Szot 99] K. Szot und W. Speier, Physical Review B **60** (1999) 5909-5926
- [Tege 80] E. Tegeler, N. Kosuch, G. Wiech und A. Faessler, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **18** (1980) 23
- [Teje 76a] J. Tejada und M. Cardona, Physical Review B **14** (1976) 2559
- [Thiel 87] P.A. Thiel und T.E. Madey, Surface Science Reports **7** (1987) 211-385
- [Tole 01] D.S. Toledo, P. Metcalf und V.E. Henrich, Surface Science **472** (2001) 21
- [Trag 92] C. Tragut, *Kinetik schneller Sauerstoffsensoren*, Dissertation Universität Karlsruhe (1992)
- [Vand 90a] D. Vandré, L. Inciccia und G. Kaindl, Surface Science **225** (1990) 233
- [Vene 91] L. Veneklasen, Ultramicroscopy **36** (1991) 76
- [Wagn 33] C. Wagner, Zeitschrift für Physikalische Chemie **21** (1933) 25
- [Webb 81] C. Webb und M. Lichtensteiger, Surface Science Letters **107** (1981) L345-349
- [Wies 94] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press (1994)
- [Wigr 93a] C. Wigren; J.N. Andersen, R. Nyholm und U.O. Karlsson, Surface Science **289** (1993) 290
- [Will 78] P. M. Williams, *Ultraviolet Photoemission from solids*, in: D. Briggs (Ed.), *Handbook of X-ray und ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Heyden & Son Ltd. London (1978), ISBN 0 85501 208 0

- [Will 91] T. Williams, H. Schmalle, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer und G. Bednorz, *Journal of Solid State Chemistry* **93** (1991) 534
- [Wora 87] B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers und G. Ertl, *Surface Science* **180** (1987) 187
- [Wyck 65] R.W.G. Wyckoff, »Crystall Structures«, Vol. I, John Wiley & Sons New York (1965)
- [Yama 97a] S. Yamamoto, S. Masuda, H. Yasufuku, N. Ueno, Y. Harada, T. Ichinokawa, M. Kato und Y. Sakai, *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 2954
- [Zang 89] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press (1989)
- [Zenn 01] H. Zenner und F. Renner, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **32** (2001) 68-75
- [Zhou 00] X. Zhou, O.T. Sorensen, Q. Cao und Y. Xu, *Sensors and Actuators B* **65** (2000) 52-54

9. Anhang

9.1 Defekte und Sensorik in SrTiO_3 -Kristallen

9.1.1 Defekte in SrTiO_3 -Kristallen

Die Fähigkeiten eines resistiven SrTiO_3 -Sensors ergeben sich aus der Diffusion der Sauerstoffatome im Kristall und der damit verbundenen Leerstellenkonzentration. Interstitielle Plätze werden wegen der hohen elektrischen Ladungen der Atome nicht besetzt [Helm 01, Hage 98]. Wegen der Elektroneutralitätsbedingung werden Sauerstoffleerstellen teilweise je nach den äußeren Bedingungen durch quasi-gebundene Elektronen kompensiert, die die makroskopisch messbare Leitfähigkeit des Kristalls bestimmen. In Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur stellt sich jeweils ein dynamisches Gleichgewicht ein zwischen Sauerstoffatomen, die zur Oberfläche diffundieren und dort nach Rekombination als O_2 desorbiert werden, und Sauerstoffatomen, die nach Adsorption an die Oberfläche und nachfolgender Dissoziation in den Kristall diffundieren und dort Leerstellen wieder besetzen [Gerb 91]. Diese Vorgänge sind vollständig reversibel, so dass jedem Sauerstoffpartialdruck eine bestimmte elektrische Leitfähigkeit des Senors entspricht, sofern man im eindeutigen Bereich der Kennlinie arbeitet (siehe Abb. 6.2).

Die Diffusionsvorgänge beschreibt man am besten im Rahmen eines defektchemischen Modells. Dazu verwendet man für die Darstellung von Defekten die Notation nach Kröger&Vink, die in Abb. 6.4 dargestellt ist [Krög 56, Moos 94]. Mit Ladungszustand bezeichnet man in dieser Notation den Ladungszustand relativ zum Gitter. Das bedeutet beispielsweise, dass eine Sauerstoffleerstelle, die nicht mit Elektronen

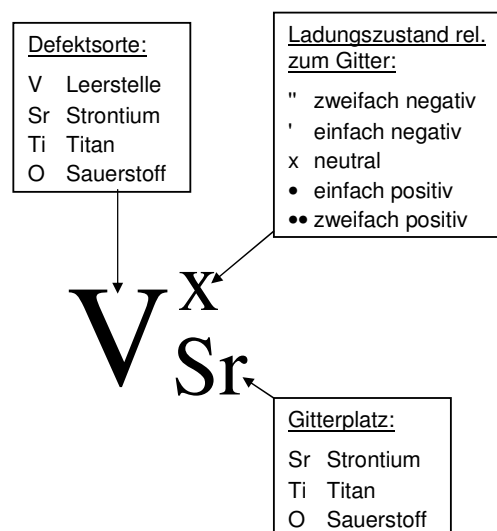


Abb. 9.1: Defektnotation (nach Kröger & Vink [Krög 56] (nach [Moos 94]))

Nr.	Reaktion	Defektenergie
1	$Sr_{Sr}^x \Rightarrow V_{Sr}'' + Sr^{\bullet\bullet}$	3,94 eV
2	$Ti_{Ti}^x \Rightarrow V_{Ti}''' + Ti^{\bullet\bullet\bullet}$	7,10 eV
3	$O_O^x \Rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + O''$	2,57 eV
4	$Sr_{Sr}^x + O_O^x \Rightarrow V_{Sr}'' + V_O^{\bullet\bullet} + SrO$	1,53 eV
5	$Ti_{Ti}^x + 2 \cdot O_O^x \Rightarrow V_{Ti}''' + 2 \cdot V_O^{\bullet\bullet} + TiO_2$	2,48 eV
6	$Sr_{Sr}^x + Ti_{Ti}^x + 3 \cdot O_O^x \Rightarrow V_{Sr}'' + V_{Ti}''' + 3 \cdot V_O^{\bullet\bullet} + SrTiO_3$	1,61 eV

Tab. 9-1: Die sechs möglichen Reaktionen des $SrTiO_3$, die zu Punktdefekten führen; die berechnete Defektenergie ist jeweils angegeben pro Defekt (nach [Akht 95])

besetzt ist, zweifach positiv gegenüber dem Gitter geladen ist. Sie wird dementsprechend mit $V_O^{\bullet\bullet}$ bezeichnet.

Prinzipiell sind in $SrTiO_3$ sechs unterschiedliche Reaktionen möglich, die zur Bildung von Punktdefekten führen [Akht 95]. Diese sind in Tab. 9.1 zusammenfassend dargestellt. Die von Ahktar et al. berechneten Energien für die einzelnen Defekte sind ebenfalls angegeben. Die Reaktionen (1) bis (3) erzeugen Frenkel-Defekte, bei denen die entsprechenden Atome auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden. Das ist in Ionenkristallen wegen der vorhandenen Ladungsdichten nicht sehr wahrscheinlich, wie auch die dazu notwendigen berechneten Energien zeigen. Die Reaktionen (4) und (5) sind Schottky-Reaktionen, bei denen SrO bzw. TiO_2 freigesetzt werden. Von diesen beiden ist die Reaktion (4) wesentlich wahrscheinlicher, wie die Energien zeigen. Weniger wahrscheinlich ist die Schottky-Reaktion, bei der Sr , Ti und O im stöchiometrischen Verhältnis freigesetzt werden. Für die in diesem Kapitel folgenden Diskussionen sind diese möglichen Reaktionen und ihre Energien von großer Bedeutung. Obwohl die Berechnungen für 0 K durchgeführt worden, geben sie doch einen Hinweis auf mögliche Reaktionen bei hohen Temperaturen.

9.1.2 Gleichgewichte in SrTiO₃-Kristallen

In einem SrTiO₃-Kristall existiert als Folge der thermodynamischen Variablen eine Reihe von Gleichgewichten und Bedingungen, die die Eigenschaften des Kristalls definieren. Diese werden im Folgenden kurz eingeführt.

Sauerstoffteilgitter:

Oberhalb von 900 K werden lediglich doppelt ionisierte Sauerstoffleerstellen beobachtet [Gerb 91]. Deshalb kann die thermodynamische Gleichgewichtsreaktion zwischen Sauerstoffleerstellenbildung und –vernichtung so beschrieben werden [Moos 94, Mene 99]:



mit: O_o^x - Sauerstoff am regulären Platz

$V_o^{\bullet\bullet}$ - Doppelt ionisierte Sauerstoffleerstelle

e^- - Elektronenladung

Zur Berechnung der Defektkonzentration wendet man das Massenwirkungsgesetz an, wobei die eckige Klammer die jeweilige Konzentration bezeichnet [Moos 94]:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \cdot n_e^2 \cdot n_{O_2}^{1/2} = [O_o^x] \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H}{k_B \cdot T}\right] = K_o \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H}{k_B \cdot T}\right] \quad (9.2)$$

mit: n_e - Konzentration der quasifreien Elektronen

n_{O_2} - Konzentration der O₂-Moleküle in der umgebenden Atmosphäre

K_o - Konzentration der Sauerstoffatome im Gitter

ΔH - Bildungsenthalpie

Die Annahme $[O_o^x] = K_o = \text{const.}$, die in (9.2) eingeht, ist gerechtfertigt, weil sich die Anzahl der gebundenen Sauerstoffatome K_o im Gitter durch die hier betrachteten Reaktionen nur unwesentlich ändert. Die Konzentration der

Sauerstoffleerstellen als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks ergibt sich aus Gl. (9.2) unter Verwendung der Beziehung $P_{O_2} = n_{O_2} \cdot k_B \cdot T$ dann zu:

$$\begin{aligned} [V_O^{\bullet\bullet}] &= \frac{K_O}{n_e^2} \cdot n_{O_2}^{-1/2} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H}{k_B \cdot T}\right] \\ \stackrel{(2.2)}{\Rightarrow} [V_O^{\bullet\bullet}] &= \frac{K_O}{n_e^2} \cdot \frac{\sqrt{k_B \cdot T}}{\sqrt{P_{O_2}}} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H}{k_B \cdot T}\right] \end{aligned} \quad (9.3)$$

mit: p_{O_2} - Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre

Es ist leicht zu sehen, dass die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in direktem Zusammenhang mit dem äußeren Sauerstoffpartialdruck steht.

Strontiumteilgitter:

Bei Temperaturen oberhalb von rund 1300 K können neben den Sauerstoffleerstellen auch Leerstellen im Kationenteilgitter auftreten. Diese sind Folge der Bildung von Eigenakzeptoren ausgelöst durch das Schottky-Gleichgewicht (siehe Tab. 9.1). Für $SrTiO_3$ wurde gefunden, dass ausschließlich Strontiumleerstellenkompensation auftritt [Moos 94], was auch aus den Defektenergien der Reaktionen (4) und (5) folgt, die in Tab. 9-1 aufgeführt sind. Es wurden keinerlei Hinweise auf eine Titanleerstellenkompensation gefunden. Deshalb kompensieren sich im $SrTiO_3$ -Kristall Sr- und O-Leerstellen gegenseitig. Die Bildungs- und Vernichtungsreaktion ist dann:



Daraus resultiert nach dem Massenwirkungsgesetz das oben bereits angesprochene Schottky-Gleichgewicht [Moos 94, Gerb 91]:

$$[V_{Sr}''] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = K_s(T) \cdot \exp\left[\frac{-E_s}{k_B \cdot T}\right] \quad (9.5)$$

mit: K_s - Schottky-Konstante

E_s - Schottky-Energie

Gl. (9.5) bedeutet, dass für jede Temperatur das Produkt der Konzentrationen von Sauerstoff- und Strontiumleerstellen jeweils konstant ist, wobei die Konzentrationen nicht gleich sein müssen. Wie Gl. (9.2) gilt auch Gl. (9.5) nicht streng, weil sich die Anzahl der gebundenen Strontium- und Sauerstoffatome mit der Leerstellenkonzentration ändert. Jedoch stellt (9.5) bei den hier betrachteten Reaktionen eine sehr gute Näherung dar.

Alle geladenen Defekte müssen der Elektroneutralitätsbedingung gehorchen, weil im nach außen neutralen Kristall keine Überschussladungen vorhanden sein dürfen. Für den hier betrachteten SrTiO₃-Kristall gilt:

$$n_e + 2 \cdot [V_{Sr}^{\bullet\bullet}] + [A^{\bullet}] = p + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}] \quad (9.6)$$

mit: n_e, p - Konzentration der Elektronen bzw. Löcher

A, D - Fremdakzeptoren bzw. Fremddonatoren

Gl. (9.6) gilt, weil dieser Kristall strontiumleerstellenkompensiert ist; das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Ti-Leerstellen ($V_{Ti}^{\bullet\bullet}$) energetisch wesentlich ungünstiger ist als die zur Bildung von Sr-Leerstellen ($V_{Sr}^{\bullet\bullet}$) [Moos 94, Ahkt 95], wie in Kap. 9.2.1 bereits diskutiert wurde (siehe Tab. 9-1). Für die elektrische Leitfähigkeit σ eines solchen Kristalls gilt unter Vernachlässigung der Ionenleitfähigkeit, die in den hier betrachteten Fällen kaum beiträgt, folgende Beziehung [Gerb 91]:

$$\sigma = e \cdot n_e \cdot \mu_e + e \cdot p \cdot \mu_p \quad (9.7)$$

mit: μ_e, μ_p - Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher

μ_e und μ_p können in sehr guter Näherung als von der Konzentration der Gitterdefekte unabhängig angenommen werden [Choi 86, Moos 94].

Für das Verständnis der späteren Ergebnisse sind die Grenzbereiche hoher (Atmosphärendruck, oxidierende Bedingungen) und niedriger (Vakuum, reduzierende Bedingungen) Sauerstoffpartialdrücke von Interesse. Angewendet auf die Elektroneutralitätsbedingung in Gl. (9.6) kann man dann die folgenden Vereinfachungen finden.

Oxidierende Bedingungen:

Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken nimmt die Anzahl der Sauerstoffleerstellen schnell ab und gleichzeitig, als Folge des in Gl. (9.5) formulierten Schottky-Gleichgewichts, nimmt die Kationenleerstellenkonzentration deutlich zu. SrTiO_3 ist strontiumleerstellenkompensiert, so dass zur Kompensation der Sauerstoffleerstellen ausschließlich Strontiumleerstellen gebildet werden [Moos 94]. Ungebundene Elektronen und Löcher sind wegen der hohen Verfügbarkeit von Sauerstoff nicht vorhanden ($n \approx p \approx 0$). Damit reduziert sich die Elektroneutralitätsbedingung (9.6) zu:

$$2 \cdot [V_{\text{Sr}}''] \approx [D^\bullet] - [A'] = \text{const} \quad (9.8)$$

Das bedeutet, dass unter oxidierenden Bedingungen alle Donatoren durch Eigenakzeptoren (A) und Fremdakzeptoren (D) (sofern vorhanden) sowie Strontiumleerstellen kompensiert werden. Bei konstanter Temperatur folgt aus Gl. (9.5):

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{[V_{\text{Sr}}'']} \quad (9.9)$$

Also mit Gl. (9.8):

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \text{const} \quad (9.10)$$

Bei konstanter Temperatur reduziert sich Gl. (9.3) zu:

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto n_e^{-2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (9.11)$$

Aus Gl. (9.10) und Gl. (9.11) ergibt sich:

$$n_e \propto p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \quad (9.12)$$

Bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken wird SrTiO_3 p-leitend, in diesem Bereich gilt [Moos 94]:

$$p \propto p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \quad (9.13)$$

Es gibt also ein Minimum der Leitfähigkeit (vgl. Gl. (9.7)) im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke, wie es auch in Abb. 6.2 zu sehen ist. Das Minimum wird erreicht, wenn gilt (vg. Gl. (9.7)) [Moos 94]:

$$n_e \cdot \mu_e = p \cdot \mu_p \quad (9.14)$$

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke kaum Sauerstoffleerstellen vorhanden sind. Um dem Schottky-Gleichgewicht zu genügen, müssen also Strontiumleerstellen geschaffen werden, was zur Diffusion zur Kristalloberfläche mit möglicherweise anschließender Desorption verbunden ist. Das Leitfähigkeitsverhalten in diesem Bereich weist ein Minimum auf, das bei der Auslegung von Sauerstoffsensoren in diesem Bereich beachtet werden muss. Die Lage des Minimums hängt von der Temperatur sowie Art und Konzentration einer möglichen Dotierung ab. Dabei werden in donatordotierten Proben, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, entsprechend (9.8) die Donatoren durch Strontiumleerstellen kompensiert.

Reduzierende Bedingungen:

Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ist die Anzahl der Sauerstoffleerstellen sehr hoch, weil der Sauerstoff in der SrTiO_3 -Matrix bei Temperaturen oberhalb von 900 K sehr beweglich ist [Menes 99]. In diesem Bereich spielt die Löcherleitung keine Rolle ($p \approx 0$) und es gilt in sehr guter Näherung [Moos 94, Gerb 91]:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \gg [D^{\bullet}] \quad \text{und} \quad [V_o^{\bullet\bullet}] \gg [A'] \quad (9.15)$$

Nach Gl. (9.2) gilt auch: $[V_o^{\bullet\bullet}] \gg [V_{sr}^{\prime\prime}] \quad (9.16)$

Die Elektroneutralitätsbedingung Gl. (9.6) vereinfacht sich deshalb zu:

$$n_e \approx 2 \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] \quad (9.17)$$

Daraus folgt mit Gl. (9.11):

$$n_e \approx p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}} \quad (9.18)$$

Die Leitfähigkeit hängt analog in gleicher Weise vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} ab (siehe Gl. (9.7)). Die hier angewendeten Näherungen sind offenbar akzeptabel wie der Vergleich von Gl. (9.18) mit Abb. 6.2 zeigt: im linken Ast bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken wird in dieser logarithmischen Auftragung tatsächlich eine Steigung von rund $-\frac{1}{6}$ gefunden. Dieser Druckbereich wird also vollständig von Sauerstoffleerstellen kontrolliert. Sauerstoffleerstellen sind erheblich beweglicher als die Strontiumleerstellen, deshalb werden diese entsprechend dem Schottky-Gleichgewicht (Gl. (9.5)) kaum gebildet. Daher kann in diesen Bereichen auch keine Strontiumdiffusion zur Oberfläche auftreten.

9.2 Oxidation von Metallen nach Cabrera und Mott

Das Modell von Cabrera und Mott:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Oxidationsvorgänge im Bereich niedriger Temperaturen und geringer Oxidfilmdicken diskutiert. Im Modell von Cabrera & Mott, das die meisten Oxidationsvorgänge an Metallen zutreffend beschreibt, wird das Wachstum eines Oxidfilms unter diesen Bedingungen mit einem logarithmischen Wachstumsgesetz beschrieben [Mott 47, Cabr 49, Hauf 66]:

$$\frac{x_c}{x} = -\ln(\text{const} \cdot t) \Rightarrow x = -\frac{x_c}{\ln(\text{const} \cdot t)} \quad (9.19)$$

mit: x – Dicke der Oxid-Schicht
 x_c – Konstante im Bereich zwischen $100 \text{ \AA} \leq x_c \leq 1000 \text{ \AA}$
 t – Zeit

Die Konstante x_c hat die Bedeutung einer mittleren freien Weglänge für die Diffusion von Sauerstoffionen bei einer bestimmten Kontaktpotentialdifferenz zwischen Metall und adsorbiertem Oxid und bei einer bestimmten Temperatur.

Für den hier diskutierten Fall niedriger Temperaturen und dünner Oxidfilme und auch für alle weiteren Fälle der Oxidation bei höheren Temperaturen und für größere Schichtdicken wird angenommen, dass Oxidfilme so lange wachsen, wie Ionen (Metallionen oder Oxidionen) durch den Film diffundieren können. Das geschieht entweder über interstitielle Plätze oder über Leerstellen.

Entsprechend dem Modell werden auf der Oberfläche Sauerstoffatome adsorbiert, wie in Abb. 9.2 schematisch dargestellt ist. Durch Tunnelprozesse von Elektronen aus dem Metall werden Orbitale in diesen Sauerstoffatomen besetzt, so dass sich ein elektrisches Feld senkrecht zum Oxidfilm ausbildet, welches von den außen sitzenden O^- -Ionen und den an der inneren Grenzfläche zwischen Oxid und Metall sitzenden positiv geladenen Metallionen gebildet wird [Cabr 49, Hauf 66]. Das ist in Abb. 9.3 schematisch

dargestellt. Dieses Feld sorgt dann für einen Transport von Metallionen zur Oberfläche bzw. eine verstärkte Diffusion von Sauerstoffatomen zur Grenzfläche Oxidfilm-Metall. Beide Prozesse führen zum Wachstum des Oxidfilms. Bei niedrigen Temperaturen, wie der hier diskutierten Raumtemperatur, stellen solche Diffusionsprozesse den einzigen möglichen Prozess für das Wachstum eines Oxidfilms dar [Birks 83].

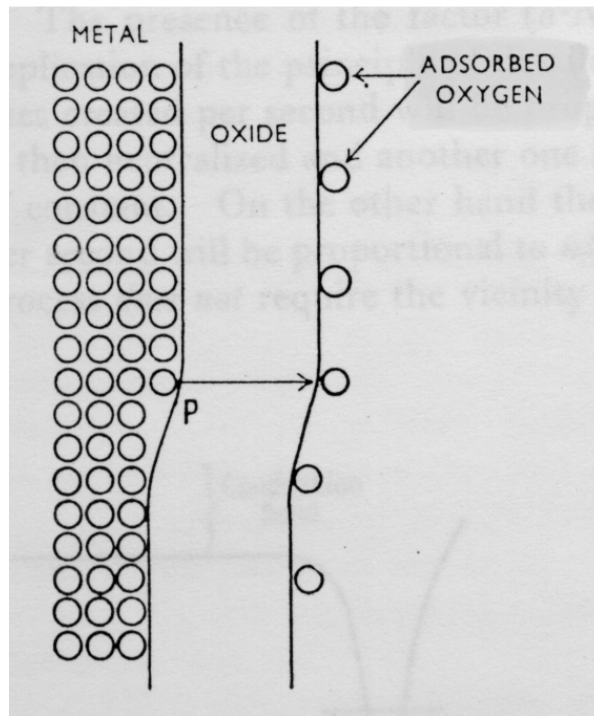


Abb. 9.2: Schematische Darstellung des Mechanismus der Metaldiffusion durch eine Oxidschicht (aus [Cabr 49])

Das in (9.19) formulierte Wachstumsgesetz für Oxidfilme ist darüber hinaus gültig unter den folgenden Annahmen [Hauf 66]:

(1) Die Oxidschichten sind dünn, es muss gelten: $x < x_c$. Raumladungen in den Schichten haben dann keinen Einfluss und ihre Betrachtung kann vernachlässigt werden.

(2) Die Schichten sind so dünn, dass selbst bei tiefen Temperaturen Elektronen aus dem Leitungsband des unterliegenden Metalls zum auf der Oberfläche chemisorbierten Sauerstoff tunneln können.

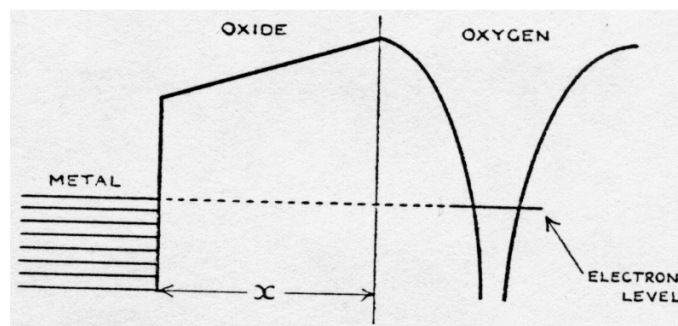


Abb. 9.3: Energie-Niveaus in Metallen mit Oxidfilmen (aus [Cabr 49])

Das ist bei Raumtemperatur bis rund 10 nm problemlos möglich [Hauf 66].

- (3) Bei den betrachteten dünnen Schichten ist die Energie, die ein Elektron aus dem elektrischen Feld zwischen außen befindlichen O^- -Ionen und Metall aufnehmen kann, mindestens in der Größenordnung der thermischen Energie.

Für die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Oxidationsvorgänge an Erdalkalifilmen und an Magnesiumsilizid gelten alle diese Annahmen. Trotzdem lassen sich die Oxidationsvorgänge nicht im Rahmen des oben dargestellten Modells beschreiben. Insbesondere die Limitierung der Oxidschichtdicken auf rund 0,8 nm bei oxidiertem Magnesium und rund 0,4 nm bei Magnesiumsilizid lassen sich nicht erklären.

Zur Klärung kann eine Diskussion der Wechselwirkung zwischen Molekülen aus der umgebenden Atmosphäre und den Oberflächen beitragen.

Im Modell von Cabrera & Mott geht man davon aus, dass Sauerstoffatome auf der Oberfläche vorhanden sind: "*We consider a film of oxide on the metal exposed to oxygen. A layer of oxygen will be adsorbed to the surface of the oxide; this oxygen will be assumed to be atomic.*" [Cabr 49, S. 175]. Da freie Sauerstoffatome wegen ihrer hohen Reaktivität in der Natur nicht vorkommen, müssen diese Atome aus der Dissoziation von sauerstoffhaltigen Umweltmolekülen stammen. Dies sind insbesondere O_2 , CO_2 , CO , H_2O und möglicherweise Stickoxide.

Die Dissoziation solcher Moleküle vor oder auf Oberflächen erfolgt entweder durch ein lokales elektrisches Feld, z.B. in der Nähe eines Dipols, oder durch den Transfer von Ladung in antibindende Orbitale der Moleküle [Zang 89]. Die dazu notwendige Ladungsdichte kann auch aus Defekten stammen.

Man kann den Ladungstransfer am Beispiel des Sauerstoffs diskutieren:

Das Affinitäts-Niveau des freien O_2 -Moleküls liegt 0,4 eV unterhalb des Vakuumniveaus [Bött 90]. Durch Bildladungseffekte wird dieses Niveau auf einen effektiven Wert E_A^{eff} abgesenkt [Morg 00]:

$$E_A^{\text{eff}} = -0,4 \text{ eV} - \frac{14,4}{4 \cdot z(\text{\AA})} \text{ eV} \quad (9.20)$$

Dabei bezeichnet z den Abstand zwischen dem O_2 -Molekül und der Oberfläche; z wird in dieser Gleichung in \AA angegeben. Der Faktor 4 rührt von der Tatsache her, dass es sich bei Bildladungseffekten um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung handelt. Bei Metallen führt die chemische Wechselwirkung (Bindung) darüber hinaus zu einer weiteren Absenkung des Affinitätsniveaus, dieser Prozess tritt jedoch bei Metalloxid-Oberflächen nicht auf. Dissoziation findet zumeist statt durch einen resonanten Transfer eines Metallelektrons in das LUMO $\pi_g \text{O}_2$ oder bei sehr kleinen Austrittsarbeiten durch einen Auger-Prozess, der ebenfalls zur Besetzung dieses Orbitals führen kann [Bren 92]. Dazu muss aber in jedem Fall das Affinitätsniveau des Sauerstoffmoleküls unter das Fermi-niveau des Metalls absinken. Nimmt man nun eine bereits vorhandene dünne Oxidschicht an, dann wird der minimale Abstand zwischen Metall und O_2 -Molekül um die Dicke d dieser Schicht vergrößert. Für das Affinitätsniveau gilt dann:

$$E_A^{\text{eff}} = -0,4 \text{ eV} - \frac{14,4}{4 \cdot (z + d)(\text{\AA})} \text{ eV} \quad (9.21)$$

Eine zweilagige MgO-Schicht auf einem Mg-Substrat beispielsweise liefert $d=0,84 \text{ nm}=8,4 \text{ \AA}$ [6]. Das bedeutet, dass die Absenkung des Affinitätsniveaus maximal 0,42 eV betragen kann (bei $z=0$), so dass für diese Oxidschichtdicke gilt:

$$E_A^{\text{eff}} \geq -0,82 \text{ eV}.$$

Es gibt kein Metall mit einer solch niedrigen Austrittsarbeit (um 0,8 eV), so dass die Dissoziation von O_2 auf solchen anoxidierten Oberflächen selbst bei einer Dicke der Oxidschicht unterhalb von 1 nm bereits sehr unwahrscheinlich ist. Deshalb kann dieser Prozess nicht auftreten.

Man kann nun bei der Frage der Dissoziation die möglichen Dissoziationspfade nicht im Detail diskutieren, sondern stattdessen lediglich die Frage der Gesamtenergie vor und nach der Anlagerung eines O^- -Ions auf einer Oberfläche betrachten. Im Fall von MgO müsste man dann die Bildung von

MgO₂ in Betracht ziehen. Diese ist jedoch energetisch ungünstiger, da die Bindungsenergie der O(2p)-Elektronen dort niedriger ist [Kant 00]. Eigenen intensiven experimentellen Bemühungen zum Trotz ist es gerade an MgO nicht gelungen, Sauerstoffatome auf der Oberfläche zu erzeugen. Diese würden dann zur Bildung von MgO₂ geführt haben und wären experimentell mit MIES einfach nachzuweisen gewesen. Dazu wurden verschiedene sauerstoffhaltige Gase (für CO, CO₂, H₂O, N₂O und O₂) eingesetzt.

Bei den hier diskutierten Modellen von Cabrera, Mott und Wagner sowie weiteren darauf basierenden Modellen wird eine wesentliche Voraussetzung der angenommenen Oxidbildung nicht diskutiert:

Aus welchen Prozessen stammen die Sauerstoffatome auf den Oberflächen?

Nach dem bisherigen Kenntnisstand sind solche Fragestellungen bisher auch nicht diskutiert worden. Eigene experimentelle Arbeiten für viele Alkalimetalle und Erdalkalimetalle zeigen (vgl. auch Kap. 3.2, 3.3 und 3.4), dass zu Beginn der Oxidation atomarer Sauerstoff auf den Oberflächen gebildet wird, der mit MIES deutlich nachgewiesen werden kann. Mit abnehmender elektronischer Zustandsdichte an der Oberfläche im Bereich der Fermikante nimmt die Anlagerung weiteren Sauerstoffs ab. In allen Fällen wurde gefunden, dass nach Ausbildung einer Bandlücke in den MIES-Spektren kein weiterer Oxidationsfortschritt mehr auftrat. Die elektronische Zustandsdichte im Bereich der Fermikante ist bei diesen Oberflächen offenbar verantwortlich für die Dissoziation auftreffender Moleküle. Die Ausbildung einer dünnen, ein- oder zweilagigen Oxidschicht reicht bei Raumtemperatur bereits aus, um die Dissoziation weiterer Moleküle und damit das Wachstum der Oxidschicht zu verhindern. Das gilt jedoch nur für solche Materialien, bei denen die Oxidschicht das Metall bedeckt ohne Korngrenzen auszubilden, an denen eine Sauerstoffdiffusion zur Oxid-Metall-Grenzfläche möglich wäre. MgO gehört in diese Klasse.

Unter realen Bedingungen können möglicherweise dynamische Effekte auftreten, die nicht einfach modelliert werden können. Sicher wäre dann jedoch, dass diese Effekte sehr stark von der jeweiligen Oberfläche

abhängen, so dass ein materialunabhängiges Gesetz wahrscheinlich nicht formuliert werden könnte.

Weitergehende detaillierte Darstellungen der hier diskutierten Modelle finden sich in [Cabr 49, Wagn 33, Hauf 66]. Eine moderne Darstellung der Oxidation von Metallen auch bei niedrigen Temperaturen findet sich in [Birks 83].

9.3 Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen werden im Folgenden in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

- (1) D. Ochs, W. Maus-Friedrichs, M. Brause, J. Günster, V. Kempter, V. Puchin, A. Shluger und L. Kantorovich,
Study of the surface electronic structure of MgO bulk crystals and thin films,
Surface Science **365** (1996) 557-571
- (2) Hansheng Guo, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
Charging phenomena and charge compensation in AES on metal oxides and silica,
Surface and Interface Analysis **25** (1997) 390-396
- (3) M. Brause, D. Ochs, J. Günster, Th. Mayer, B. Braun, V. Puchin, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
Cs adsorption on oxide films (Al_2O_3 ; MgO ; SiO_2),
Surface Science **383** (1997) 216-225
- (4) D. Ochs, M. Brause, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
Interaction of CO_2 with Mg and MgO surfaces,
in: I. Olefjord, L. Nyborg und D. Briggs (Editors), ECASIA '97,
ISBN 0471978272, Wiley (1997)
- (5) D. Ochs, M. Brause, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
 CO_2 chemisorption at Mg and MgO surfaces: a study with MIES and UPS(HeI),
Surface Science **397** (1998) 101-107
- (6) M. Brause, B. Braun, D. Ochs, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter
Surface electronic structure of pure and oxidized non-epitaxial Mg_2Si layers on Si(111),
Surface Science **398** (1998) 184-194
- (7) D. Ochs, M. Brause, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
Interaction of small molecules with Mg and MgO surfaces studied with MIES and UPS(HeI),
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **88-91** (1998) 757-762
- (8) D. Ochs, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
 CO_2 chemisorption at Ca and CaO surfaces: a study with MIES, UPS(HeI) and XPS,
Surface Science **417** (1998) 406-414
- (9) T. Suzuki, R. Souda, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
 $TiO(001)$ single crystal film formation by the incorporation of oxygen from MgO into the deposited Ti film,
Physical Review B **62** (2000) 8306-8312
- (10) Guo Han-sheng, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
The relation between preexisting defects and charging-up in 9mol% Y_2O_3 -ZrO studied by Auger Electron Spectroscopy,
Chinese Physics **9** (2000) 225-232

- (11) Hansheng Guo, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter und Jiaxin Shi,
A study of the charging phenomena during electron irradiation of sintered Si_3N_4 ,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **173**
(2001) 463-469
- (12) W. Maus-Friedrichs, A. Gunhold, M. Frerichs und V. Kempter,
The interaction of CO_2 and H_2O with Sr films studied with MIES and UPS (HeI),
Surface Science **488** (2001) 239-248
- (13) Han Wei, L. Beuermann, J. Helmbold, G. Borchardt, V. Kempter,
G. Lilienkamp und W. Maus-Friedrichs,
Study of SrO insulating islands on $\text{SrTiO}_3(100)$ single crystals,
Journal of the European Ceramic Society **21** (2001) 1677-1680
- (14) A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, M. Frerichs, G. Borchardt,
V. Kempter und W. Maus-Friedrichs,
Geometric structure and chemical composition of SrTiO_3 surfaces heated under oxidizing and reducing conditions,
Surface Science **507-510** (2002) 447-452
- (15) Han Wei, W. Maus-Friedrichs, G. Lilienkamp, V. Kempter,
J. Helmbold, K. Gömann und G. Borchardt,
Surface structure of heated donor doped $\text{SrTiO}_3(100)$ single crystals studied with spectroscopic electron microscopy;
Journal of Electroceramics **8** (2002) 221-228
- (16) W. Maus-Friedrichs, M. Frerichs, A. Gunhold, S. Krischok,
V. Kempter und G. Bihlmayer,
Auger processes at $\text{SrTiO}_3(001)$ studied with MIES and UPS(HeI),
Surface Science **515** (2002) 499-506
- (17) G. Lilienkamp, Han Wei, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter,
H. Marbach, S. Guenther, R. Imbihl and Y. Suchroski,
Metastable Impact Electron Emission Microscopy of the Catalytic H_2 Oxidation on $\text{Rh}(110)$,
Surface Science **532-535** (2003) 132-136
- (18) A. Gunhold, L. Beuermann, M. Frerichs, V. Kempter, K. Gömann,
G. Borchardt und W. Maus-Friedrichs,
Island formation on 0.1 at.-% La-doped $\text{SrTiO}_3(100)$ at elevated temperatures under reducing conditions,
Surface Science **523** (2002) 80-88
- (19) A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, V. Kempter, G. Borchardt
und W. Maus-Friedrichs,
Nanostructures on La-doped SrTiO_3 surfaces,
Analytical and Bioanalytical Chemistry **375** (2003) 924-928

9.4 Vorträge und Konferenzbeiträge im Rahmen dieser Arbeit

- (1) **D. Ochs**, M. Brause, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter
Wechselwirkung von CO₂ mit Mg- und MgO-Oberflächen,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Münster (1997)
- (2) **M. Brause**, D. Ochs, J. Günster, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und
V. Kempter
Cäsium-Adsorption auf Oxidoberflächen (Al₂O₃, MgO, SiO₂),
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Münster (1997)
- (3) **B. Braun**, W. Maus-Friedrichs, M. Brause, D. Ochs, V. Puchin und
V. Kempter
Oxidation von amorphen Magnesium-Siliziden,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Münster (1997)
- (4) **D. Ochs**, M. Brause, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
Interaction of CO₂ with Mg and MgO surfaces,
European Conference on Applications of Surface and Interface
Analysis (ECASIA) in Stockholm/Schweden (1997)
- (5) **B. Braun**, D. Ochs, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter
*Wechselwirkung von kleinen Molekülen mit Ca- und CaO-
Oberflächen*,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Regensburg (1998)
- (6) **P. Stracke**, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, G. Fanjoux, J. Günster
and W.D. Goodman,
Mg clusters on MgO: characterization with MIES, UPS(HeI) and TPD,
International Workshop Oxide Surfaces in Elmau (Januar 1999)
- (7) **M. Brause**, W. Maus-Friedrichs, S.D. Skordas und V. Kempter,
*Untersuchung der Cäsium-Adsorption auf TiO₂(110)-Oberflächen mit
LEED, XPS, UPS(HeI) und Metastable Impact Electron Spectroscopy
(MIES)*,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Münster (1999)
- (8) **P. Stracke**, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, G. Fanjoux, J. Günster,
S. Krischok, J. Stultz und D.W. Goodman,
*Untersuchung von Mg-Clustern auf MgO-Oberflächen mit MIES,
UPS(HeI), XPS und TPD*,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Münster (1999)
- (9) **P. Stracke**, S. Krischok, D. Ochs, B. Braun, W. Maus-Friedrichs und
V. Kempter,
*Interaction of Small Molecules with Oxide Surfaces: CO₂
Chemisorption on CaO Films*,
114th Faraday Discussion in Ambleside/Großbritannien (1999)

- (10) **W. Maus-Friedrichs** and T. Suzuki,
Growth of Two-Dimensional TiO-Films on MgO,
Eingeladener Vortrag beim International Workshop on »Processes on
Insulating Surfaces«, Juli 1999 in Clausthal-Zellerfeld
- (11) **Han Wei**, L. Beuermann, J. Helmbold, G. Borchardt, V. Kempter,
G. Lilienkamp und W. Maus-Friedrichs,
*Untersuchung der SrO-Formation auf geheizten SrTiO₃(100)-
Oberflächen*,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Regensburg (2000)
- (12) **W. Maus-Friedrichs** und G. Borchardt,
*Mechanismus der Bildung von Zweitphasen auf SrTiO₃: Einfluss von
Dotierung, Sauerstoffpartialdruck und Oberflächenpräparation*,
Eingeladener Vortrag beim DFG-Kolloquium »Keramische Materialien«
in Bonn (März 2000)
- (13) **G. Lilienkamp**, Wei Han, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
Spectro-Mikroskopie an Strontiumtitanat-Oberflächen,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Hamburg (2001)
- (14) **A. Gunhold**, M. Frerichs, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
*Untersuchungen zur elektronischen Struktur von reinen und
gasbedeckten SrTiO₃-Kristallen*,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Hamburg (2001)
- (15) **L. Beuermann**, S. Krischok, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
*Mikroskopische (STM und AFM) und spektroskopische (MIES, UPS,
STS) Untersuchungen zur Wechselwirkung von molekularem
Sauerstoff mit polykristallinen Mg-Schichten*,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in
Hamburg (2001)
- (16) **A. Gunhold**, K. Gömann, M. Frerichs, L. Beuermann, V. Kempter,
G. Borchardt und W. Maus-Friedrichs,
*Electronic and Geometric Structure of SrTiO₃ Surfaces Heated under
Oxidizing and Reducing Conditions*,
European Conference on Surface Science (ECOSS) 20 in
Krakau/Polen (2001)
- (17) **W. Maus-Friedrichs**,
Surface Analysis as Tool in Advanced Materials Research,
Eingeladener Vortrag in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Karlsuniversität Prag, Tschechien (September 2001)

-
- (18) **L. Beuermann**, A. Gunhold, M. Frerichs, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter,
Zweitphasen auf geheizten, schwach dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen unter reduzierenden Bedingungen: Untersuchungen mit STS/STM, MIES, AES/SAM und SEM,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2002)
- (19) **M. Frerichs**, L. Beuermann, K. Gömann, A. Gunhold, V. Kempter, G. Borchardt und W. Maus-Friedrichs
Zweitphasen auf geheizten, schwach dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen: Untersuchungen mit AFM, AES und SIMS,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2002)
- (20) **A. Gunhold**, W. Maus-Friedrichs, M. Frerichs, S. Krischok, V. Kempter und G. Bihlmayer,
Kombinierte UPS(HeI), MIES und „ab-initio“-Untersuchungen an $\text{SrTiO}_3(001)$,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2002)
- (21) G. Lilienkamp, Han Wei, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, H. Marbach, S. Guenther, R. Imbuhl und **Y. Suchorski**,
Metastable Impact Electron Emission Microscopy (MIEEM) on the catalytic H_2 oxidation on Rh(110),
European Conference on Surface Science (ECOSS) 21 in Malmö/Schweden (2002)
- (22) **W. Maus-Friedrichs** und G. Borchardt,
Mechanismus der Bildung von Zweitphasen auf SrTiO_3 : Einfluss von Dotierung, Sauerstoffpartialdruck und Oberflächenpräparation,
Eingeladener Vortrag beim DFG-Kolloquium „Keramische Materialien“ in Bonn (Mai 2002)
- (23) **A. Gunhold**, K. Gömann, L. Beuermann, V. Kempter, G. Borchardt und W. Maus-Friedrichs,
Nanostructures on La-doped SrTiO_3 surfaces,
12. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenphysik AOFA 12 in Kaiserslautern (2002)

9.5 Geförderte Forschungsprojekte im Rahmen dieser Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit von dritter Stelle geförderten Forschungsprojekte werden im Folgenden chronologisch aufgeführt.

- (1) G. Lilienkamp, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter,
»Oberflächenmikroskopie mit metastabilen Edelgasatomen: Wachstum von DCBA- und p-CPC-Schichten auf Silizium-Substraten«,
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft
FKZN Li 813/1-1: 10/1998 bis 10/2000 und Li 813/1-2: 1/2001 bis 12/2003
- (2) W. Maus-Friedrichs,
»Mechanismus der Bildung von Zweitphasen auf SrTiO_3 -Oberflächen: Einfluss von Dotierung, Sauerstoffpartialdruck und Oberflächenpräparation«,
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Programmgruppe »Vom Molekül zum Material«,
FKZN Ma 1893/2-1: 09/2000 bis 12/2002
FKZN Ma 18932-2: 1/2003 bis 1/2005

Danksagung

Prof. Dr. Volker Kempter danke ich für die Möglichkeit, eigene Forschungsprojekte an den Apparaturen der Abteilung durchzuführen, seine offene Diskussionsbereitschaft und seine wesentlichen Beiträge zum Verständnis der Wechselwirkungsmechanismen zwischen metastabilen Heliumatomen und oxidischen Oberflächen, die wesentlich für die vorgestellten Untersuchungen sind.

Prof. Dr. G. Borchardt aus dem Institut für Metallurgie danke ich sehr für die ausgezeichnete Zusammenarbeit im gemeinsamen DFG-Projekt, die große Diskussionsbereitschaft sowie für seine Motivation und seine Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Dr. Gerhard Lilienkamp danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit im gemeinsamen DFG-Projekt, für die tollen specMIEEM-Ergebnisse und insbesondere für die freundschaftliche und motivierende Atmosphäre.

Herr Prof. Dr. W. Daum danke ich für die vielfältige engagierte Unterstützung.

Den derzeitigen und früheren Mitarbeitern der Abteilung danke ich sehr für die Durchführung von Teilen der experimentellen Arbeiten, ihre Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit und für das sehr gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt:

Dr. Dirk Ochs und Dipl.-Phys. Björn Braun (Arbeiten an Mg, MgO, Ca, CaO),

Dr. Martin Brause (Arbeiten an Mg, MgO und Mg₂Si),

Dr. T. Suzuki (Arbeiten an TiO),

und insbesondere den Mitgliedern meines Teams (Dipl.-Chem. A. Gunhold, Dipl.-Phys. M. Frerichs, Florian Voigts) sowie Dipl.-Phys. L. Beuermann für alle Arbeiten an SrTiO₃, die im Rahmen des DFG-Projekts »Zweitphasen auf SrTiO₃« durchgeführt wurden.

Dr. Julia Helmbold, Dr. Karsten Gömann aus dem Institut für Metallurgie und Dr. Han Wei aus dem Institut für Physik und Physikalische Technologien danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit an Strontiumtitatanten.

Den Mitarbeitern der Werkstätten und des IT-Teams danke für die vielfältigen Hilfestellungen.

Prof. Dr. K. Koch aus dem Institut für Metallurgie hat mir ganz wesentliche Impulse in einer schwierigen Phase gegeben, dafür danke ich ihm herzlich.

Zuletzt, und am wichtigsten, danke ich Karin und Anne. Ihre Liebe und ihre Unterstützung ist die Basis meiner Arbeit.

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der DFG-Projekte Li 813/1 und Ma 1893/2 gefördert.